

5483

INDIUM AND THALLIUM IN CRYSTALLOGRAPHICAL  
RELATIONSHIP : A STUDY ON ISOMORPHISM.

BY  
R. C. Wallace.

D. Sc. [1912]



## INTRODUCTORY.

Except in the case of the double sulphates,<sup>(1)</sup> isomorphous relationships between salts of indium and thallium have not been made the subject of investigation. The literature dealing with the crystallography of indium salts is in fact remarkably scanty. Thiel and Koelsch<sup>(2)</sup> have described an oxide of indium - presumably  $\text{In}_2\text{O}_3$  - which crystallises in octahedra, with spinel habit, like  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The compound  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  crystallises, according to Thiel,<sup>(3)</sup> in foursided, probably rhombic, prisms. No similar compound of other trivalent metal has been investigated crystallographically, and no compound of the type  $\text{MF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{M} = \text{Al}, \text{Tl}, \text{Ga}$ , has hitherto been isolated. Some interesting cases of isomorphism among the silicotungstates of the trivalent metals, including indium, have been studied by Wyrouboff.<sup>(4)</sup> Thus in the series of salts  $\text{R}_4(\text{W}_{12}\text{SiO}_{40})_3 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{R} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Bi}$ , the results furnished by Wyrouboff are interpreted by Groth<sup>(5)</sup> to indicate isomorphism in the case of the salts of  $\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}$ , and similarity of axial angle, though considerable divergence in axial constants, in the salt of  $\text{Bi}$ , and in  $\text{In}_4(\text{W}_{12}\text{SiO}_{40})_3 \cdot 63\text{H}_2\text{O}$ , which differs from the other salts by three molecules of water of crystallisation. The series  $\text{R}_4(\text{W}_{12}\text{SiO}_{40})_3 \cdot 87\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{R} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}$ , is undoubtedly isomorphous. The members of the two series  $\text{R}_4(\text{Mo}_{12}\text{SiO}_{40})_3 \cdot 93\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{R} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$ , and  $\text{R}_4(\text{W}_{12}\text{SiO}_{40})_3 \cdot 93\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{R} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$ , crystallise in octahedra. Lastly, the salt  $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , which was first prepared by Meyer,<sup>(6)</sup> and reexamined by Fock,<sup>(7)</sup> was found to be isomorphous with  $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and with  $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; and mixed

crystals were obtained by Fock of  $K_3InCl_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  and  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ , the crystal constants of which closely resembled those of its components. Pratt<sup>(8)</sup> found that  $K_3TlBr_6 \cdot H_2O$  was isomorphous with the above three salts, so that the unusual case is here presented of salts of the same chemical type, but varying in the number of molecules of water of crystallisation, showing isomorphous relationships. In this connection Groth<sup>(9)</sup> remarks:- "The explanation of these remarkable relationships can naturally only be obtained by again completely and systematically examining these and all analogous compounds."

So far then as the crystallography of the salts of indium has been determined, it is evident that the results show only very indefinite isomorphous relationships between indium and a wide class of trivalent metals, including Fe, Cr, Al, ~~ships within the same group as Ga, In, Tl, and Pb, and also with Bi, Sb, and As.~~ Ga, and Tl, and do not point to any specially close relationship within the subgroup Ga, In, Tl. It seemed advisable to compare the crystallographical character of corresponding salts of thallium and indium in particular, especially as the work on the double sulphates had brought to light no isomorphous relationships between indium and thallium compounds. As the complex alkaline halides gave promise of the best results, and as the work on these salts might at the same time lead to the elucidation of the unusual case of isomorphism referred to above, attention was confined to the chlorides and bromides of indium and thallium with K,  $NH_4$ , Rb, Cs, and Tl.

As already mentioned, the work of Rammelsberg and Fock<sup>(7)</sup> on  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ , of Meyer and Groth<sup>(6)</sup>, and of Fock<sup>(7)</sup> on  $K_3InCl_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , of Rammelsberg<sup>(10)</sup> on  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ , and of Pratt<sup>(8)</sup> on  $Rb_3TlBr_6 \cdot H_2O$ , seemed to indicate isomorphism in this rather remarkable group. Pratt also found that the salts



$\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cs}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  were isomorphous in the rhombic bipyramidal system, and Meyer<sup>(10)</sup> prepared an indium salt which corresponded in formula to  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , but which he did not examine crystallographically. A review of previous work seemed then to indicate the possibility of obtaining two fairly long isomorphous series, of the types  $\text{R}_3\text{MX}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{R}_2\text{MX}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  respectively, where  $\text{R} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ , and possibly  $\text{Tl}$ ;  $\text{M} = \text{Tl}, \text{In}$ ; and  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ . Still another series - of the type  $\text{RMX}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - might prove of interest in this connection, more especially <sup>with</sup>  $\text{X} = \text{Br}$  or  $\text{I}$ . Nickles<sup>(12)</sup> obtained the salts  $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and considered them to be rhombic, but gave no crystallographical details; while Pratt<sup>(8)</sup> found that the salts  $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CsTlBr}_4$  crystallised in the cubic system. As part of the proposed investigation it was considered necessary to re-determine the crystallography of such members of isomorphous series as had already been investigated. A certain amount of the published data was too indefinite in detail to be made use of in an investigation on isomorphism, where it is imperative that the data be the most accurate that can be obtained. It was also necessary to analyse the compounds of the type  $\text{R}_3\text{MX}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , with reference especially to the amount of water which they contain. If the formulae given for these salts is correct, it would seem that the water of crystallisation is in solid solution in the crystals, and does not play any fundamental part in determining the crystal structure.

#### (a) Methods of Preparation and Analysis.

The general method adopted for the preparation of the crystals was as follows. Thallic or indic oxide was dissolved in <sup>rather</sup>



more than the requisite amount of  $\text{HCl}$  or  $\text{HBr}$ , and the alkali added in the proportion required by the formula. The ~~XXXXXXXXXX~~ salt was then allowed to crystallise on evaporating the solution either at room temperature or by gradual cooling in a crystallisation apparatus. As the salt sought for might be in equilibrium at room temperature with a solution widely differing ~~from~~ in composition from that represented by the formula of the salt, the concentration of the solution had to be varied till the required salt was found to crystallise. On dissolving thallous oxide in the halogen acid, any thallous ions present go to form insoluble thallous halide; consequently the difficulties which attend investigations on the thallic sulphates on account of the continuous reduction in the solution of thallic ions to thallous ions, were obviated here. So long as an excess of acid is present, practically no thallous ions can remain in solution. Excess of acid also prevents hydrolysis from taking place; in the case of the indium solutions, precipitation of the hydroxide was only prevented by maintaining the solutions fairly strongly acid during the process of crystallisation.

The analyses were carried out as follows. After being carefully crushed, and dried at room temperature, the salt was gradually heated in a drying oven, and weighed at intervals, all precautions being taken to avoid overheating and consequent disintegration. On constant weight being attained, the water of crystallisation was estimated. The salt was dissolved in water, and the thallic or indic hydroxide precipitated by addition of ammonia. Meyer <sup>(13)</sup> found that only two-thirds of the chloride in a thallic chloride solution is precipitated by  $\text{AgNO}_3$  in strong  $\text{HNO}_3$  solution, a fact which points to the formation of complex ions in the solution. It is therefore necessary to remove the thallium or indium from the solution before estimating the halogen. Indium

was estimated as  $\text{In}_2\text{O}_3$ , precautions being taken to ensure that no sublimation took place during the heating of the hydroxide. Thiel and Koelsch,<sup>(2)</sup> on investigating this method of estimating indium, found that at a temperature of  $850^\circ\text{C}$  no loss of weight took place through sublimation, while at  $1000^\circ\text{C}$  the sublimation was considerable. Unless in the case where the solution contained a large amount of ammonium nitrate, it was found that a temperature of  $850^\circ\text{C}$  was sufficiently high to transform  $\text{In}(\text{OH})_3$  into  $\text{In}_2\text{O}_3$ . When however there is excess of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in the solution, a certain amount of NO remains absorbed in the oxide at  $850^\circ$ . Here the amount of ammonia used for precipitating the hydroxide was the actual minimum sufficient to ensure complete precipitation, since indium hydroxide goes to some extent into colloidal solution in presence of much ammonia. Consequently there was small likelihood of error due to absorption of gas by  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; the hydroxide was however heated to  $900^\circ$ , to ensure the elimination of any residual gas. There was no evidence of sublimation at this temperature.

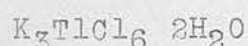
To estimate thallium, the precipitated thallous hydroxide was redissolved in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and reduced to the thallous state by passing a current of  $\text{SO}_2$  through the solution. This was then evaporated to dryness to drive off the last trace of  $\text{SO}_2$ , and the thallium was now estimated by the bromine method.<sup>(14)</sup> As any  $\text{SO}_2$  in the solution would reduce the bromate and lead to too high a result for the thallium-content, it was essential that all traces of the gas be first removed. Although the bromine method involved some rather troublesome processes, it was on the whole more trustworthy than the  $\text{H}_2\text{O}_2$  method,<sup>(16)</sup> since it took into account any thallium that might be reduced to the thallous state during the precipitation of the hydroxide.



The solution from which the hydroxide had been precipitated was then acidified with nitric acid, and the halide was precipitated and estimated as silver halide. In the case of bromides excess of  $\text{AgNO}_3$  was added and the solution boiled. The excess of silver was then got rid of by addition of  $\text{HCl}$ ; the filtrate was evaporated to dryness with sulphuric acid, and the alkali metal estimated as sulphate.

(b) Detailed crystallography of the various salts.

(i) The series  $\text{R}_3\text{MX}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



This salt crystallises equally well in two distinct habits, one of which has already been described by Fock.<sup>(7)</sup> In the one case the crystals are elongated along the  $c$  axis (Fig. 1), and the prism faces  $\{\text{II}0\}$  are well developed. The other habit, which was not observed by Fock, is illustrated in Fig. 2.

The crystals are here tabular on  $\{001\}$ , and the faces of  $\{\text{II}0\}$  are reduced to very narrow bands.  $\{\text{I}01\}$  is in all cases small, but was represented in all the crystals examined.  $\{\text{III}\}$  is well developed, and gives particularly good reflections.

The following are the crystallographical data:-

System: ditetragonal bipyramidal.

Axial constants:  $a:c = 1 : \cdot 7941$

Angle	No. of measurements	Limits	Average	Calculated	Diff.	Fock	Rammelsberg
$\text{OI} : \{\text{III}\}^*$	56	$48^\circ 9' - 48^\circ 27'$	$48^\circ 19'$			$48^\circ 13'$	$48^\circ 30'$
$\text{OI} : \{\text{I}01\}$	18	$38^\circ 15' - 38^\circ 36'$	$38^\circ 27'$	$38^\circ 27'$	0'		
$\text{II} : \{\text{I}\bar{\text{I}}\}$	48	$63^\circ 29' - 63^\circ 54'$	$63^\circ 42'$	$63^\circ 45'$	3'	$63^\circ 38'$	



Fig. 1.

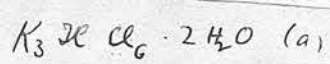
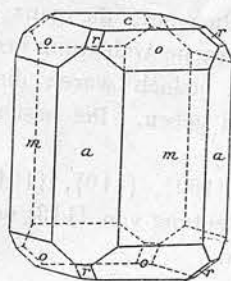
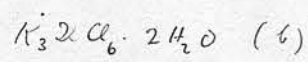
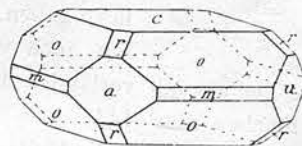


Fig. 2.



Forms present:  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{111\}$ .

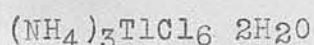
S. G. = 2.859 at 20° C. Cleavage indistinct, //

$\{100\}$  Double refraction very weak. For this and other thallium salts, the refractive index is so high that no suitable liquid can be found of sufficiently high refractive index to be made use of in the ~~xxx~~ total reflection method of measuring the double refraction. Consequently no refractive index data are given in this investigation.

The following are the results of the analyses of the water of crystallisation:

	Average of analyses	$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$	$K_3TlCl_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$
$H_2O$	6.43%	6.31%	4.82%

This salt undoubtedly crystallises with two molecules of water of crystallisation.



This salt crystallises tabular on  $\{001\}$  (Fig 3).

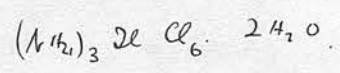
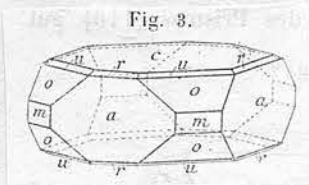
Large, wellformed crystals were obtained, which in no case showed indications of prismatic growth parallel to the c axis. The faces of  $\{100\}$  were well developed, while those of  $\{110\}$  were small.  $\{111\}$  was always represented, and  $\{113\}$  occurred as small faces giving quite good reflections. Faint indications of  $\{103\}$  were also observed, but the reflections were not good enough to give reliable measurements. The best reflections were obtained from the faces of  $\{111\}$ .

Rammelsberg<sup>(10)</sup> mentions the forms  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{001\}$ , but he evidently found no indication of  $\{113\}$  or  $\{103\}$ .

System : Ditetragonal bipyramidal.

Axial constants :  $a:c = 1 : .8097$

Fig. 3.





Angle	No. of measurements.	Limits	Average	Calculated	Diff.	Rammelsberg
$\theta$ : {III}*	43	$48^{\circ} 37' - 49^{\circ} 3'$	$48^{\circ} 52'$			$48^{\circ} 22'$
$\phi$ : {I0I}	17	$38^{\circ} 44' - 39^{\circ} 11'$	$39^{\circ} 6'$	$39^{\circ} 6'$	$6'$	$38^{\circ} 40'$
$\psi$ : {I1I}	34	$64^{\circ} 12' - 64^{\circ} 33'$	$64^{\circ} 22'$	$64^{\circ} 22'$	$0'$	$64^{\circ} 2'$
$\omega$ : {I13}	5	$20^{\circ} 29' - 21^{\circ} 29'$	$21^{\circ} 9'$	$20^{\circ} 54'$	$15'$	—

Forms present : {I00} , {I10} , {I0I} , {III} , {00I} , {I13} , with indications of {I03} .

Cleavage very poor, // {I00} .

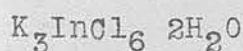
S. G. = 2.389 at  $20^{\circ}\text{C}$ .

It will be observed that the crystallographical details differ somewhat widely from the values given by Rammelsberg. Rammelsberg gave no details with regard to his measurements, which were made some thirty years ago, and would consequently require in any case to be revised today.

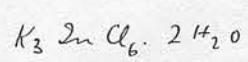
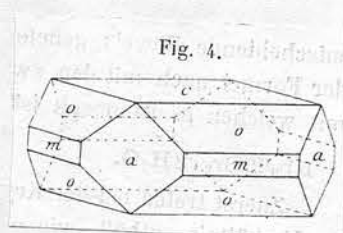
The estimations of the water of crystallisation gave the following results:

	Average of measurements	$(\text{NH}_4)_3\text{TiCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_3\text{TiCl}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	7.15 %	7.11 %	5.43 %

Considerable caution had to be exercised in heating this salt. At temperatures above  $150^{\circ}\text{C}$  dissociation took place, the salt losing continuously in weight. Heating was continued at a temperature slightly under  $150^{\circ}\text{C}$  till a practically constant weight was reached, and presumably the whole of the water of crystallisation had been liberated. The ammonium salt, like the potassium salt, crystallises with two molecules of water.



(6)  
This salt had been obtained by Meyer, and examined



(7)  
crystallographically by Groth. Fock reexamined the salt, and both Meyer and Fock gave the formula as  $K_3InCl_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ .

The salt is very soluble in water, and forms small, slightly yellowish crystals. From solutions containing KCl and  $InCl_3$  in the proportions 3 : 1, KCl was precipitated on evaporation at room temperature till very little solution remained. Precipitation of the complex salt then took place in a solution in which the concentration of indium ions was very high. The crystals were either tabular on  $\{001\}$  (Fig. 4), or elongated along the C axis, and showed large faces of  $\{111\}$ . On only one of all the crystals examined did the face  $\{101\}$  appear, and in that case it was very poorly developed. The faces of  $\{100\}$  were more pronounced than those of  $\{110\}$ ; and the reflections were very good.

System : Ditetragonal bipyramidal

Axial constants:  $a:c = 1:1.8173$

Angle	No. of meas.	Limits	Average	Calculated	Diff.	Fock	Groth
$\{111\}:\{111\}^*$	47	$48^\circ 55' - 49^\circ 25'$	$49^\circ 8'$			$49^\circ 11'$	$49^\circ 13'$
$\{111\}:\{1\bar{1}\bar{1}\}$	46	$64^\circ 15' - 64^\circ 52'$	$64^\circ 40'$	$64^\circ 40'$	0'	$64^\circ 47'$	—
$\{101\}:\{101\}$	1		$39^\circ 15'$	$39^\circ 15'$	0'	—	—

Forms present:  $a\{100\}$ ,  $b\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $d\{111\}$ :  $\{101\}$  on one crystal.

S. G. = 2.483 at  $20^\circ C$ .

The analyses gave the following results :

	$H_2O$	K	In	Cl
	6.87%	25.00%	23.26%	43.92%
Theoretical for $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$	7.50%	24.40%	23.87%	44.24%
" " $K_3InCl_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	5.74%	24.86%	24.04%	45.25%

With the exception of the K value, which is necessarily,



owing to the method of analysis, less reliable than the other values, the averages all distinctly favour the formula  $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$ . There is in this case no possibility of dissociation at temperatures between  $150^\circ C$  and  $200^\circ C$ , so that the values obtained for the water of crystallisation would be abnormally high for the salt  $K_3InCl_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ . Fock directed his attention mainly to investigating whether the formula  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$  was correct; while for the indium salt he obtained the analysis

	$H_2O$	Cl	In
	5.52	45.25	23.23
Theoretical	5.74	45.25	24.04

It seems probable that the salt was not heated sufficiently to drive off the last traces of the water of crystallisation, which is liberated at a temperature considerably above  $150^\circ C$ . At any rate, it seems conclusively proved that this salt contains two molecules of water, and consequently agrees in formula with the two salts already described, with which it is isomorphous.

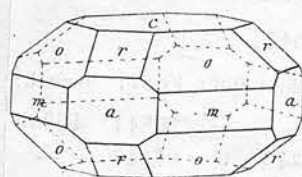
#### $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$

From solutions in which the relative proportions of  $RbBr$  and  $InBr_3$  were those represented by the above formula, there were deposited on evaporation cubic crystals of  $RbTlBr_4 \cdot H_2O$ , and on further evaporation these were replaced by tetragonal crystals of  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$ . This salt crystallises in honey-yellow crystals, developed on  $\{001\}$ , but not so pronouncedly tabular as in the case of  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ . (Fig. 5). The faces of  $\{111\}$  and  $\{101\}$  are well developed; and  $\{110\}$  occurs as fairly broad faces. The reflections are very good.

(8)  
~~Pratt described this salt as crystallising in the tetragonal system, but with only one molecule of water of crystallisation. The results of his crystallographical measurements are given in a separate column in the following statement of the crystallography of the salt.~~

System : Ditetragonal bipyramidal.

Fig. 5.



$K_6$  De Br. 2420

(8)

Pratt described this salt as crystallising in the tetragonal system, but with only one molecule of water of crystallisation. The results of his investigations are given in a separate column in the following statement of the crystallography of the salt.

System : Ditetragonal bipyramidal.

Axial constants :  $a:c = 1 : .8038$

Angle	No of Meas.	Limits	Average	Calculated	Diff.	Pratt
$I : \{101\}$	44	$31^{\circ} 57' - 32^{\circ} 15'$	$32^{\circ} 6'$			$32^{\circ} 8\frac{1}{2}'$
$I : \{001\}$	12	$38^{\circ} 46' - 38^{\circ} 56'$	$38^{\circ} 53'$	$38^{\circ} 48'$	5'	$38^{\circ} 54\frac{1}{2}'$
$I : \{111\}$	10	$48^{\circ} 44' - 48^{\circ} 48'$	$48^{\circ} 46'$	$48^{\circ} 40'$	6'	$48^{\circ} 53'$
$I : \{101\}$	28	$63^{\circ} 26' - 63^{\circ} 47'$	$63^{\circ} 40'$	$63^{\circ} 40'$	0	—
$I : \{011\}$	6	$79^{\circ} 20' - 79^{\circ} 54'$	$79^{\circ} 36'$	$79^{\circ} 30'$	6'	—

Forms present :  $a\{100\}, m\{110\}, c\{001\}, r\{101\}, s\{111\}$ .

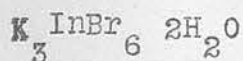
S. G. — 4.077 at  $20^{\circ}\text{C}$ .

The following are the results of analysis :

	Rb.	Tl	Br	$\text{H}_2\text{O}$
	25.69	20.46	48.85	3.60
Theoretical for $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26.25	20.90	49.15	3.69
Theoretical for $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26.76	21.30	50.06	1.88

The analysis shows that the salt crystallises with two molecules of water. All the water of crystallisation is driven off by heating the salt to  $120^{\circ}\text{C}$ , and it is rather difficult to account for the low value for the water of crystallisation obtained by Pratt.





From solutions containing KBr and  $\text{InBr}_3$  in the proportions 3:1, precipitation of KBr takes place till the solutions are almost completely evaporated. Very small reddish brown crystals then begin to ~~form~~ appear. Although on varying the concentration of the solution more favourable conditions for the deposition of this salt are obtained, it crystallised invariably as a very fine powder, and good crystals could not be isolated. The angular measurements obtained in the goniometer showed that the crystals were isomorphous with the compounds already described. This salt effloresces however so readily on exposure to the air that it was found impossible to obtain exact crystallographical data. The specific gravity of the crystalline powder was found to be- as accurately as possible under the circumstances- 3.140 at 20°C.

Analyses gave the following results :

	K	In	Br
	16.89	15.24	63.97
Theoretical;	15.90	15.56	65.00

Owing to the very efflorescent character of the salt, no attempt was made to obtain the value of the water of crystallisation. The salt is however undoubtedly isomorphous with compounds of the type  $\text{R}_3\text{MX}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and one is justified in assuming that it also contains two molecules of water of crystallisation.

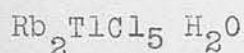
No other salt isomorphous with those already

described have been obtained in this investigation. It would appear that the only compounds of the series  $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$ , where  $R = K, (NH_4), Rb, Cs, Tl$ ;  $X = In, Tl$ ;  $M = Cl, Br$ , that are in equilibrium with their solutions under ordinary conditions of temperature and pressure are (1)  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ , (2)  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ , (3)  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$ , (4)  $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$ ; and (5)  $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$ . It is rather remarkable that while  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$  has been isolated, neither  $K_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$  ~~nor  $K_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$  nor  $(NH_4)_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$~~  and  $(NH_4)_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$  on the one hand, nor  $Cs_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$  on the other, can be obtained from their solutions. Although the order of stability in a series of salts of similar formula - dependant as it is in the main on the varying solubilities of the different salts which may be precipitated - seems as a rule to have a definite relationship to the order of atomic weights, there are evidently markedly exceptional cases.

## (II) The Series $R_2MX_5 \cdot H_2O$ .

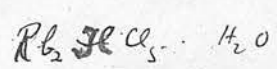
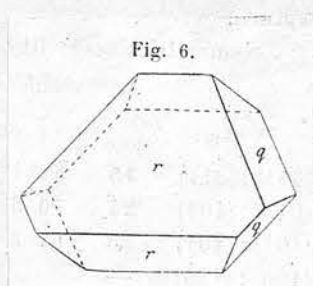
Crystallographical data have already been published on two salts belonging to this series i.e., on  $Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$  and  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$  (see Pratt loc. cit.). An isomorphous salt where  $X = Fe$ , has been examined by <sup>(15)</sup> Johnsen - namely  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ . In the investigation of this series it was found that the crystals should be placed in a different position from that adopted by Pratt and Johnsen, and it may be well to explain here why an interchange of the crystallographical axes has been made. The crystal system of the isomorphous series is rhombic bipyramidal, but there is a close resemblance to tetragonal habit. In the case of  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ , for instance, the relative values of the crystallographical axes are  $.9841 : 1$ . Unless there were some valid objection, the third axis, which differs markedly from these two, would be taken as the c axis, and

the two specified axes as the  $a$  and  $b$  axes respectively. Now on examining the crystals of  $\text{Rb}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , it was found that practically every individual was twinned on the unit prism face between the two almost equal axes as twinning plane, so that the twinned individual was turned almost through a right angle round the axis parallel to the prism face, thus accentuating the pseudo - tetragonal symmetry. It was therefore decided to take this prism face as  $\{110\}$ , and the shorter of the two almost equal axes as the axis  $a$ . This prism had been formerly taken to be  $\{101\}$ ; so that the new position of the crystal simply involved an interchange of the  $b$  and  $c$  axes, the  $a$  axis remaining as before; the change necessitated, in other words, a rotation of the crystal through  $90^\circ$  round the  $a$  axis. In the various crystals of the series there is a pronounced cleavage parallel to  $\{011\}$ , which has the same indices for both positions of the crystal. There is then no a priori reason, from cleavage considerations, why the crystal should have been placed in a position which tends to hide, rather than accentuate its pronounced pseudo - tetragonal character.



From the solution containing the chlorides  $\text{RbCl}$  and  $\text{TlCl}_3$  in the proportion given in the salt formula, thin flakes of  $\text{Rb}_3\text{TlCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (monoclinic) are first precipitated. On further evaporation these disappear, being replaced by large wellformed crystals of  $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . These crystals are much distorted, being always tabular on  $\{101\}$ , the faces of which





are extremely well developed. Truncating the edges of the pinacoid formed by two large faces of  $\{101\}$  are three smaller faces on the upper side, and three on the lower side of the crystal plate. These are the two remaining faces of  $\{101\}$ , and the four faces of  $\{001\}$ . Were it not for the pronouncedly tabular habit, the combination of the two forms  $\{101\}$  and  $\{011\}$  would strongly suggest the octahedron: as it is, each crystal appears as a triangular plate with the vertices cut away. The characteristic habit of the crystal is shown in Fig. 6. The faces of  $\{100\}$  occur very seldom, and are then represented by narrow threadlike bands. The reflections are very good.

The interfacial angular measurements of Pratt are appended to the following table of crystallographical data :

Crystal System : Rhombic bipyramidal

Axial Constants :  $a:b:c = .9770 : 1 : 1.4388$

Angle	No of Meas.	Limits	Average	Calculated	Diff.	Pratt
$011 : \{0\bar{1}1\}^*$	11	$69^\circ 31' - 69^\circ 41'$	$69^\circ 36'$			$69^\circ 36'$
$011 : \{101\}^*$	52	$70^\circ 55' - 71^\circ 35'$	$71^\circ 18'$			$71^\circ 24\frac{1}{2}'$
$101 : \{\bar{1}01\}$	12	$67^\circ 58' - 68^\circ 40'$	$68^\circ 20'$	$68^\circ 22'$	2'	$68^\circ 7\frac{1}{2}'$
$100 : \{120\}$				$62^\circ 54'$		$62^\circ 52\frac{1}{2}'$
$011 : \{120\}$				$43^\circ 2'$		$43^\circ 19'$

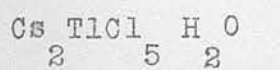
Forms present :  $\{011\}$ ,  $\{101\}$ .  $\{100\}$  occurs seldom and very poorly developed.

$\{120\}$  not found, though observed by Pratt.

S.G. = 3.513 at  $20^\circ\text{C}$ .

No analyses were made in the case of this salt, as there was no question as to its identity, and sufficiently

full analyses had already been made by Pratt to establish its formula.



The solution contained  $\text{CsTl}$  and  $\text{TlCl}_3$  in the proportion 2:1. There crystallised on evaporation large hexagonal plates of  $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ , and these gradually gave place to prisms of  $\text{Cs}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . This salt is rather insoluble in water, and crystals 5 - 6 mms. long were frequently obtained. The larger crystals were usually opaque. They are elongated along the  $b$  axis, with welldeveloped faces of  $\{101\}$  (Fig 7). The end faces<sup>b</sup> are comparatively small, but give good reflections, whereas the faces of  $\{101\}$  are badly striated.  $\{100\}$  occurs, but the faces are narrow and very poorly developed.  $\{120\}$  was not found on any crystal examined.

Crystal System : Rhombic bipyramidal

Axial

Axial Constants :  $a:b:c = .9690 : 1 : 1.4321$

Angle	No. of Meas.	Limits	Average	Calculated	Diff.	Pratt
$011:\bar{0}\bar{1}\bar{1}\}$ *	18	$69^\circ 17' - 70^\circ 9'$	$69^\circ 51'$			$70^\circ 0'$
$011:\bar{1}01\}$ *	24	$70^\circ 54' - 71^\circ 30'$	$71^\circ 17'$			$71^\circ 15'$
$101:\bar{1}01\}$	23	$67^\circ 59' - 68^\circ 38'$	$68^\circ 9'$	$68^\circ 10'$	$1'$	$68^\circ 22'$
$100:\bar{1}20\}$				$62^\circ 42'$		$62^\circ 51'$
$011:\bar{1}20\}$				$43^\circ 14'$		$43^\circ 9'$

S.G. = 3.879 at  $20^\circ \text{C}$ .

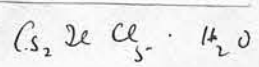
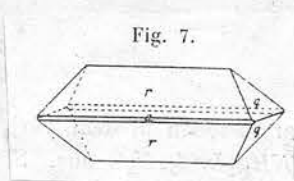
Forms present :  $q\{011\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $a\{100\}$ .

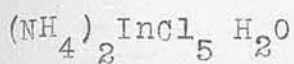
Here too Pratt observed the form  $\{120\}$  on some of the crystals he examined, although the form did not occur on the crystals from any of the crops examined by me.

As in the case of the preceding salt, a quantitative analysis was deemed unnecessary here.



Fig. 7.





(66)

This salt was obtained by Meyer on evaporating a solution containing  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  and  $\text{InCl}_3$ , in his attempt to isolate a compound similar to  $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . He mentioned that the crystals seemed different in form from those of the potassium salt, but evidently no detailed examination was made.

The habit of the crystals seems to vary with the composition of the original solution. From a solution where the proportion of the  $\text{NH}_4$  ions to the  $\text{In}$  ions was that represented by the formula  $(\text{NH}_4)_3\text{InCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , crystals of  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  were precipitated which were elongated along the  $b$  axis, had welldeveloped faces of  $\{101\}$ , fairly good faces of  $\{120\}$ , and small faces of  $\{011\}$  (Fig 8). From solutions, however, where the relative proportions of the metallic ions were those represented by  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , the crystals always showed large faces of  $\{100\}$ . Such crystals were either developed along the  $c$  axis, and carried fairly large faces of  $\{120\}$ , or were tabular on  $\{100\}$  (Fig 9).  $\{101\}$  was always well represented. The crystals were slightly yellowish, and the cleavage parallel to  $\{011\}$  was especially pronounced.

System : Rhombic bipyramidal

Axial Constants :  $a:b:c = .9668 : 1 : 1.4005$

Angle	No of Meas.	Limits	Average	Calculated	Diff.
$\{101\} : \{\bar{1}01\}^*$	22	$69^\circ 6' - 69^\circ 18'$	$69^\circ 13'$		
$\{101\} : \{120\}^*$	36	$67^\circ 40' - 68^\circ 5'$	$67^\circ 47'$		
$\{120\} : \{\bar{1}20\}$	16	$54^\circ 1' - 55^\circ 2'$	$54^\circ 38'$	$54^\circ 42'$	$4'$
$\{011\} : \{0\bar{1}\bar{1}\}$	20	$70^\circ 14' - 71^\circ 0'$	$70^\circ 49'$	$71^\circ 2'$	$13'$
$\{120\} : \{011\}$	24	$43^\circ 8' - 43^\circ 48'$	$43^\circ 33'$	$43^\circ 42'$	$9'$
$\{101\} : \{011\}$	16	$70^\circ 10' - 71^\circ 4'$	$70^\circ 43'$	$70^\circ 43'$	$0'$

Fig. 8.

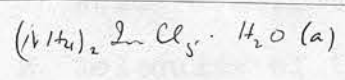
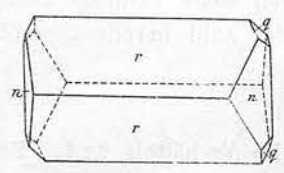
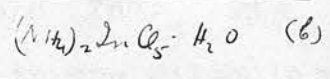
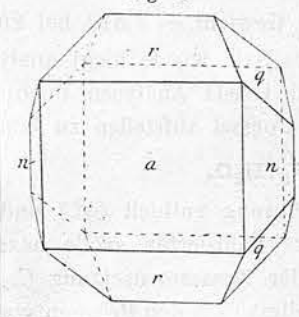


Fig. 9.





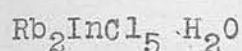
Forms present (on both types of crystal habit) :

$$r\{101\}, n\{120\}, q\{011\}, a\{100\}.$$

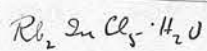
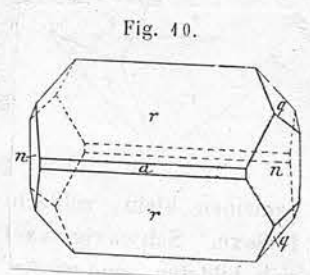
$$S. G. = 2.281 \text{ at } 20^\circ \text{ C.}$$

The crystals give up their water of crystallisation very slowly on heating. The analyses of the salt gave the following result :

	In	Cl	H <sub>2</sub> O
	32.70	49.63	5.30
Theoretical	33.19	51.21	5.20



A solution which contains RbCl and InCl<sub>3</sub> in the proportion of 2 molecules of the first to one molecule of the second deposits on evaporation wellformed crystals of the above composition. This salt is rather insoluble, and medium-sized crystals can be grown without difficulty. In habit the crystals are more or less tabular on {101}, and are usually elongated along the b axis. They show large faces of {101}, and fairly well developed faces of {120}, {011} and {100} are small, but are represented on all the crystals investigated. The general habit is shown in Fig 10. The reflections are good from all faces except from those of {101}, which frequently give multiple reflections. Dispersion is high. Practically all the crystals are twinned, the twinning plane being {110}; the two individuals of the interpenetrating twin cross at an angle of 88° 22'. The interpenetrating twin, looked at from above, bears a marked resemblance to the iron cross of pyrites, the {120} faces of the second individual appearing through the large faces of {101} on the first.



The crystallographical data are as follows:

System : Rhombic bipyramidal

Axial constants :  $a:b:c = .9725 : 1 : 1.4085$

Angle	No of Meas.	Limits	Average	Calculated	Diff.
$\{101\} : \{10\bar{1}\}^*$	27	$68^\circ 49' - 69^\circ 33'$	$69^\circ 15'$		
$\{120\} : \{1\bar{2}0\}^*$	63	$53^\circ 59' - 54^\circ 45'$	$54^\circ 25'$		
$\{011\} : \{0\bar{1}1\}$	16	$70^\circ 26' - 71^\circ 8'$	$70^\circ 47'$	$70^\circ 45'$	2'
$\{120\} : \{011\}$	11	$43^\circ 16' - 43^\circ 53'$	$43^\circ 32'$	$43^\circ 31'$	1'
$\{101\} : \{120\}$	8	$67^\circ 43' - 68^\circ 1'$	$67^\circ 46'$	$67^\circ 54'$	8'
$\{101\} : \{011\}$	14	$70^\circ 34' - 71^\circ 14'$	$70^\circ 50'$	$70^\circ 48'$	2'

Forms present :  $a\{100\}, r\{101\}, n\{120\}, z\{011\}$

Twinning on  $\{110\}$

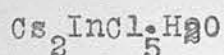
S. G. — 3.087 at  $20^\circ\text{C}$ .

The analyses of the carefully dried powder gave the following results :

	Rb.	In	Cl	$\text{H}_2\text{O}$
	35.01	23.92	35.32	1.46
Theoretical	35.52	23.86	36.87	2.75

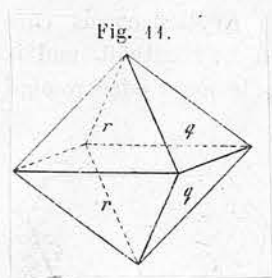
The values for chlorine and for water are both low.

The water of crystallisation is held firmly in this salt, and is probably not entirely driven off even at  $200^\circ\text{C}$ . For some reason not fully understood, the method of analysis adopted for this series of isomorphous salts gave consistently low results for the halogen.



The crystals of this salt, which were obtained on





$$C_5 \cdot 2m Q_5 \cdot H_2 O$$

Fig. 11.

allowing a solution which contained  $\text{CsCl}$  and  $\text{InCl}_3$  in the proportion 2:1 to evaporate at laboratory temperatures, were very simple in type. They represented a combination of the two forms  $\{101\}$  and  $\{011\}$ , usually equally developed. (Fig 11), so that the crystals appeared cubic, developed on  $\{111\}$ . Occasionally there was a tabular development on  $\{101\}$ . On only one crystal was the form  $\{100\}$  found. No cases of twinning were observed.

The crystals were colourless, and relatively insoluble in water. They were as a rule small, badly formed, and gave multiple, indefinite reflections. From the various crops which were grown, it was found difficult to obtain a sufficiently large number of crystals capable of yielding fairly reliable results. The crystals of this salt are distinctly poorer than those of any other member of the series.

System : Rhombic bipyramidal

Axial constants :  $a:b:c = .9841 : 1 : 1.4033$

Angle	No of Meas.	Limits	Average	Calculated	Diff
$\{011\} : \{0\bar{1}\bar{1}\}$	14 *	$70^\circ 45' - 71^\circ 12'$	$70^\circ 57'$		
$\{101\} : \{011\}$	30 *	$70^\circ 20' - 70^\circ 44'$	$70^\circ 32'$		
$\{101\} : \{10\bar{1}\}$	5	$69^\circ 44' - 70^\circ 0'$	$69^\circ 56'$	$70^\circ 5'$	$11'$

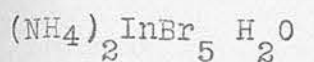
Forms present :  $\{101\}$ ,  $\{011\}$

$\{100\}$  on one crystal.

S. G. = 3.350 at  $20^\circ\text{C}$ .

Analyses gave the following results :

	Cs	In	Cl	$\text{H}_2\text{O}$
	45.62	20.43	30.09	3.27
Theoretical	46.13	19.94	30.30	3.13

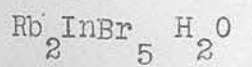


From a solution containing  $\text{NH}_4\text{Br}$  and  $\text{InBr}_3$  in the proportions of two to one, a finegrained crystalline powder was precipitated, brownish in colour and very soluble in water. The crystals proved to be very deliquescent, and no exact crystallographical measurements could be made. The habit of the crystals is illustrated in Fig /2 . They are elongated along the  $c$  axis, slightly tabular on the welldeveloped faces of  $\{100\}$  , and show fairly large faces of  $\{120\}$  ,  $\{101\}$  , and  $\{011\}$  . The specific gravity is, as accurately as could be measured under the circumstances, 3.167 at  $20^\circ\text{C}$ .

Analyses gave the following results:

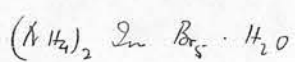
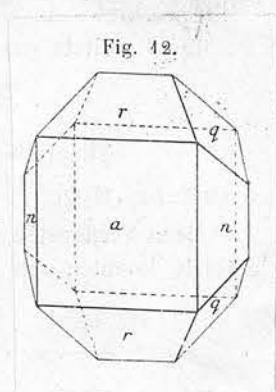
	In	Br	$\text{H}_2\text{O}$
	19.70	70.111	5.92
Theoretical	19.73	70.30	6.48

After standing in the solution for 4 days, the crystals became quite opaque. The slightest changes of temperature seem to affect the stability of this salt, when in contact with the solution at ordinary room temperatures.



From solutions in which  $\text{RbBr}$  and  $\text{InBr}_3$  are in the proportions respectively of 1 : 1 or 2:1 , crystals of the above salt are formed at room temperatures. The crystals are colourless, fairly insoluble, and are frequently rather cloudy. They are usually developed along the  $b$  axis, show broad faces of  $\{100\}$  , large faces of  $\{101\}$  , and comparatively small





faces of  $\{120\}$  and  $\{011\}$ . (Fig 13)

The following are the crystallographical data :

System : Rhombic bipyramidal

Axial constants :  $a:b:c = .9803 : 1 : 1.3951$

Angle	No. of Meas.	Limits	Average	Calculated	Diff.
$\{101\} : \{011\}^*$	24	$69^\circ 59' - 70^\circ 43'$	$70^\circ 26'$		
$\{011\} : \{011\}^*$	16	$70^\circ 49' - 71^\circ 42'$	$71^\circ 16'$		
$\{101\} : \{\bar{1}01\}$	13	$69^\circ 26' - 70^\circ 5'$	$70^\circ 1'$	$70^\circ 11'$	$10'$
$\{120\} : \{011\}$	3	$43^\circ 39' - 43^\circ 51'$	$43^\circ 44'$	$43^\circ 37'$	$7'$
$\{120\} : \{101\}$	9	$67^\circ 28' - 68^\circ 30'$	$67^\circ 50'$	$68^\circ 10'$	$20'$
$\{120\} : \{\bar{1}20\}$			$54^\circ 3'$		

Forms present :  $a\{100\}, n\{120\}, r\{101\}, i\{011\}$ .

S. G. = 3.409 at  $20^\circ\text{C}$ .

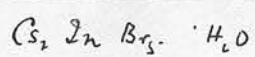
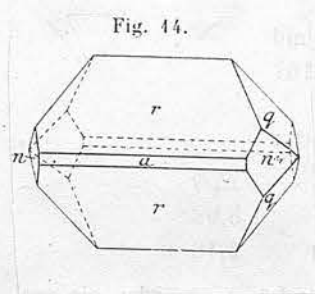
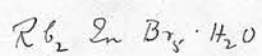
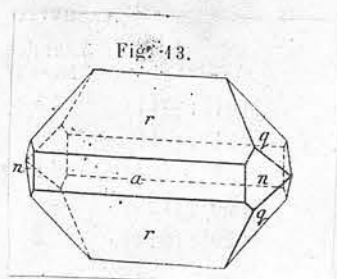
The results of the analyses are as follows :

	Rb	In	Br	$\text{H}_2\text{O}$
	23.10	16.67	56.18	3.25
Theoretical	24.29	16.64	56.32	2.61

~~XXXXXXXXXXXX~~

$\text{Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

From solutions which contained  $\text{CsBr}$  and  $\text{InBr}_3$  in the proportion 2:1, crystals of this salt were very easily obtained on evaporation. They are very insoluble, colourless, and markedly lustrous. The crystals are small and wellformed, and give good reflections. No evidence of twinning was found. The general habit of the crystals somewhat resembles that described for  $\text{Rb}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>(Fig 14)</sup> There is a marked elongation along the b axis :  $\{100\}$  is here very small, while  $\{101\}$  is





particularly well developed.  $\{011\}$  has fairly good faces, but  $\{120\}$  was found on only one of the crystals examined.

The following are the crystal measurements :

System : Rhombic bipyramidal

Axial constants :  $a:b:c = .9734 : 1 : 1.4180$

Angle	NO OF Meas	Limits	Average	Calculated	Diff
$\{101\}:\{011\}$	35 *	$70^{\circ} 35' - 71^{\circ} 10'$	$70^{\circ} 53'$		
$\{011\}:\{0\bar{1}1\}$	21 *	$70^{\circ} 14' - 70^{\circ} 48'$	$70^{\circ} 23'$		
$\{101\}:\{10\bar{1}\}$	11	$68^{\circ} 29' - 69^{\circ} 4'$	$68^{\circ} 45'$	$68^{\circ} 55'$	$10'$
$\{120\}:\{1\bar{2}0\}$				$54^{\circ} 23'$	
$\{120\}:\{011\}$	2	$43^{\circ} 16' - 43^{\circ} 38'$	$43^{\circ} 27'$	$43^{\circ} 22'$	$5'$

Forms present :  $a\{100\}, r\{101\}, q\{011\} : n\{120\}$  occurs only once.

S. G. = 3.776 at  $20^{\circ}\text{C}$ .

Analyses gave the following results :

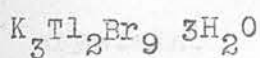
	Cs	In	Br	$\text{H}_2\text{O}$
This salt was deposited	32.80	14.45	49.42	2.47
Theoretical	33.30	14.38	50.07	3.26

### (III) The Series $\text{RMX}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

From the point of view of the present investigation this series is relatively unimportant, as each member of the series crystallises in the cubic system. The crystallographical values are therefore identical, and, as the values for the refractive indices could not be obtained for the thallium salts, there was nothing to indicate the change in crystalline structure

due to the replacement of one element by another. Consequently no thorough investigation was made of the salts belonging to this series. Nickles<sup>(12)</sup> stated that the two salts of the composition  $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  are isomorphous, crystallising in the rhombic system: and Meyer<sup>(17)</sup> also refers to the former of these two salts as rhombic. Pratt<sup>(8)</sup> has described  $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CsTlBr}_4$  as crystallising in cubes. These salts were all obtained in this investigation, but the crystalline form of  $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was found to be cubic, not rhombic. The crystals were tabular, showing only the faces of  $\{100\}$ , with depressions in the form of inverted ~~pyramidal~~ rectangular pyramids. Under the microscope the crystals were perfectly isotropic in all positions.

No corresponding indium bromides were obtained: and no thallium or indium chloride of this general type was isolated. From solutions, however, which contained  $\text{KBr}$  and  $\text{TlBr}_3$  in the proportion 3:1, a salt was obtained, which, although not belonging to this series, may be described here. This salt was deposited in beautiful yellowish-brown crystals of high lustre from solutions which had previously precipitated cubic crystals of  $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



(8)

Rammelsberg had obtained a salt of this composition from solutions containing  $\text{TlBr}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{KBr}$ , and water. He described the crystals as yellowish and apparently regular, showing the faces of  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ , and  $\{110\}$ . Meyer<sup>(13)</sup> failed to obtain this salt, and considered that the salt which Rammelsberg obtained was probably  $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . We have however

obtained both salts, crystallising together from various solutions of the composition  $\text{KxTlBr}_3\text{xxH}_2\text{O}$   $\text{K Tl Br xH}_2\text{O}$ .  
 $\frac{3}{3} \frac{9}{9} \frac{2}{2} \frac{3}{3} \frac{2}{2} \frac{9}{9} \frac{2}{2}$   
 The stability conditions of the salt under consideration were not fully made out. Whenever it appeared, it crystallised subsequent to the precipitation of  $\text{K Tl Br } 2\text{H}_2\text{O}$ , and the slightly reddish tinge of the crystals made them conspicuous among the pale yellow plates of the other salt. But in many cases - usually on slight rise of room temperature - the crystals disappeared shortly after formation; and from several solutions no precipitation of the salt took place. Low room-temperatures and fairly acid solutions were distinctly favourable conditions.

When formed under the most suitable conditions, the crystals possessed a markedly high lustre; but usually the lustre was dull and the reflections poor. This may probably be accounted for by the fact that at temperatures above the average room temperature, efflorescence was observed to take place.

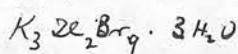
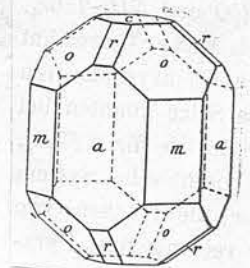
Fig. 15 shows the general habit of the crystals. They belong to the ditetragonal bipyramidal class, and are usually slightly elongated along the  $c$  axis. The form  $\{100\}$  is well developed, as is also the form  $\{111\}$ .  $\{110\}$  is less pronounced, and  $\{101\}$  very small, occurring in only a few crystals. The crystals are capped by small faces of  $\{001\}$ . Under suitable conditions of growth, large wellformed crystals were always obtained.

System : Ditetragonal bipyramidal

Axial constants :  $a:c = 1 : .7556$



Fig. 15.



Angle	No of Meas.	Limits	Average	Calculated	Diff.
{010} : {III}*	46	58° 38' - 59° 3'	58° 55'		
{110} : {III}	24	43° - 43° 25'	43° 12'	43° 6'	6'
{110} : {011}	8	64° 42' - 65° 12'	64° 49'	64° 46'	3'
?	4	75° 10' - 75° 24'	75° 17'		

Forms present :  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{101\}$ .

~~XX~~

The analyses gave the following results :

	K	Tl	Br	H <sub>2</sub> O
	8.46	31.74 (diff.)	55.05	4.75
Theoretical	9.03	31.42	55.30	4.16

### (c) Comparison of Data.

Full crystallographical details have been given in the foregoing section for the members of two distinct series of isomorphous salts, (i) the ditetragonal bipyramidal series, consisting of the following salts :-  $\text{K TlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3 \text{TlCl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3 \text{InCl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_3 \text{TlBr}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; to which may be added  $\text{K}_3 \text{InBr}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , for which incomplete details are given:

(ii) the rhombic bipyramidal series, consisting of :-

$\text{Rb}_2 \text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2 \text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_4 \text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2 \text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2 \text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2 \text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2 \text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; to which may be added  $(\text{NH}_4)_4 \text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , for which incomplete details were obtained.

On referring to the literature it would appear that only one other salt has been described which ~~shows~~ shows any marked similarity in its crystallography to the members of the first series : i.e.  $\text{K}_3 \text{SbCl}_3 \text{Br}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . This salt was obtained

(19)  
by Atkinson and described by Solly, who gave the following details :-

Class : Tetragonal bipyramidal

Crystal constants :  $a:c = 1 : 1.7629$

Angle	Calculated	Observed
$\{III\} : \{\bar{III}\}^*$		$62^\circ 29'$
$\{III\} : \{\bar{III}\}$	$85^\circ 39'$	$85^\circ 40'$

Forms :  $\{III\}$ , with occasionally small faces of  $\{001\}$ .

Although the estimated water value differs by half a molecule from that given for the isomorphous series, and the crystals are markedly poorer in faces, the general similarity of chemical composition, and of angular values, justifies the inclusion of this salt in the isomorphous series. In comparing this salt with the others of the series, the values already quoted will be used.

Isomorphous with the second series are two salts,  $K_2FeCl_5H_2O$  and  $(NH_4)_4FeCl_5H_2O$ . The former is the mineral Erythrosiderite, (20) for which the crystal constants are (adopting the same placing of the crystal as in the isomorphous series)  $a:b:c = .9628 : 1 : 1.3931$ , and in which the combination  $\{101\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{100\}$ , and  $\{120\}$  occurs : on crystals formed in the laboratory the octahedral-like combination of  $\{101\}$  and  $\{011\}$ , similar to that already described for  $Cs_2InCl_5H_2O$ , is characteristic. The salt  $(NH_4)_4FeCl_5H_2O$  has been described (5) by Johnsen. He found that the forms  $\{101\}$  and  $\{011\}$  predominate,  $\{100\}$  is sometimes large, and  $\{120\}$  small. Two twinning laws were observed: (1) twinning axis perpendicular to  $\{III\}$ : (2) twinning plane  $\{110\}$ .



System : Rhombic bipyramidal

Axial constants : a:b:c = 9749 : 1 : 1.4239

Angle	Calculated	Observed
{101} : {101} *		68° 48'
{100} : {120} *		62° 51'
{011} : {011}	70° 10'	70° 17'
{011} : {120}	43° 16'	43° 10'
{011} : {101}	71° 3'	71° 11'
{101} : {120}	68° 28'	68° 30'

S.G. = 1.99

These two compounds of iron are the only salts hitherto described which are undoubtedly isomorphous with the series of indium and thallium salts under discussion. The crystallography as quoted above will be used when comparison is made between the various members of the series.

In the following discussion, the isomorphous series of the type  $R \text{ MX}_3 \text{ 2H}_2\text{O}$  will be referred to as series I, while the series of the type  $R \text{ MX}_5 \text{ H}_2\text{O}$  will be called series II.

### (1) Habit of the Crystals.

In the composition of the five different salts which constitute Series I, there are in all seven different elements, so that the data are insufficient to enable one to establish conclusively the effect of the replacement of one element by another on the general habit of the crystal. A study of Fig 1-5 will show, however, that - at any rate in the case of this series - the replacement of K by the  $\text{NH}_4$  group is accompanied by an enrichment in crystal faces: whereas the replacement of thallium by indium causes an impoverishment in

Fig. 1.

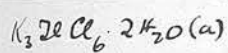
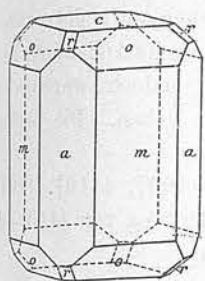


Fig. 2.

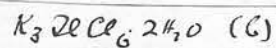
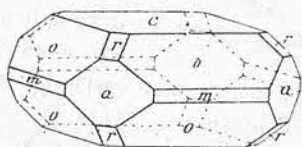


Fig. 3.

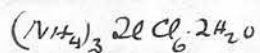
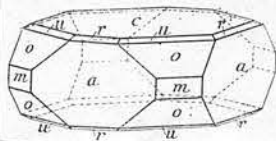


Fig. 4.

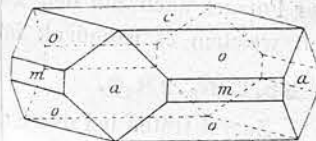


Fig. 5.

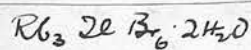
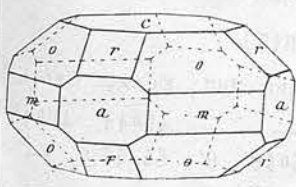


Fig. 6.

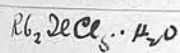
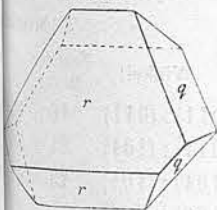


Fig. 7.

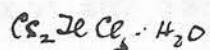
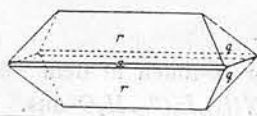


Fig. 8.

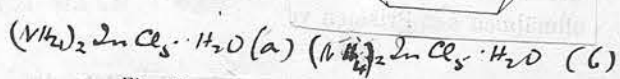
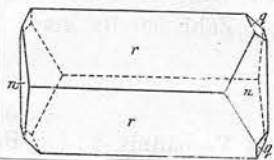


Fig. 9.

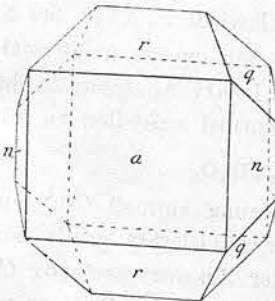


Fig. 12.

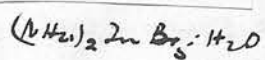
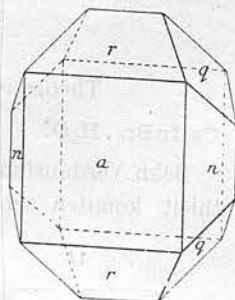


Fig. 10.

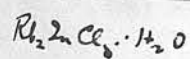
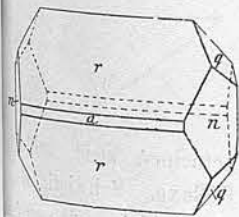


Fig. 11.

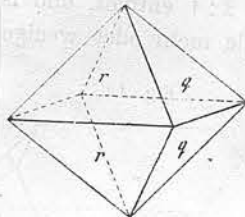


Fig. 13.

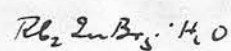
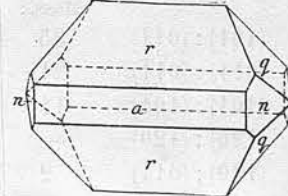
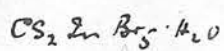
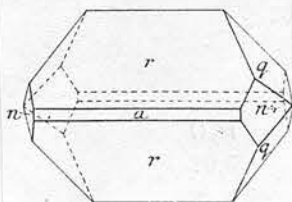


Fig. 14.



faces. As, however, the face  $\{101\}$  is variable, it would be unsafe to lay too great stress on the latter part of the statement; but no trace of  $\{113\}$  and of  $\{103\}$  was found in any member of the series except the  $\text{NH}_4$  salt. The replacement of K by  $\text{NH}_4$  would also seem to be accompanied by a shortening of the crystal along the c axis. The salt  $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  differs in its composition by two elements at least from any other member of the series. The marked development of  $\{101\}$  may be due either to the replacement of K or  $\text{NH}_4$  by Rb, or of Cl by Br. In this salt there is the nearest approximation to equilibrium between the five forms that constitute the crystal combination represented in this series.

In the salt  $\text{K}_3\text{SbCl}_3\text{Br}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , which shows the faces of  $\{111\}$  with subsidiary faces of  $\{001\}$ , the introduction of Sb for Tl or In, and the partial replacement of Cl by Br is accompanied by the entire disappearance of the prismatic zones  $\{100\}$  and  $\{110\}$ . It would then seem that the effect on the habit of the crystal due to the replacement of Tl by Sb is very marked in comparison with that due to the replacement of Tl by In, seeing that the replacement of Cl by Br in Series II causes very little change in habit. The fact however that this salt is given with  $1\frac{1}{2}$  molecules of water makes any deduction with regard to crystalline habit rather problematic.

In Series II there are the four sets of salts

(a)  $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  : (b)  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  : (c)  $(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  : and (d)  $\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . We may here study the effect (i) of the replacement of  $\text{NH}_4$  by Rb and by Cs : (ii) of the replacement of Tl by In and by Fe : and (iii) of the replacement of Cl by Br. Fig 6-14 show



that the Rb salt is intermediate ~~in~~ between the  $\text{NH}_4$  and Cs salts in crystalline habit. In the ammonium salts the form  $\{100\}$  is usually very well developed, the exception being that shown in Fig 8, depicting one habit of  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , where that form is entirely suppressed. In the Rb salts of each series the faces of  $\{100\}$  are much smaller, while in the Cs salts they are still smaller, or entirely absent. Conversely the faces of  $\{101\}$  progressively increase from the  $\text{NH}_4$  to the Cs salt. The indium bromides ~~xxxx~~ show a gradual diminution in length along the c axis, and elongation along the b axis, in the same order; this is not so wellmarked in the indium chlorides. (21) Tutton has shown that in the case of the simple sulphates and double sulphates, while there is a progressive change in crystalline habit in the order K salt : Rb salt : Cs salt, the  $\text{NH}_4$  salt may either closely resemble the Rb salt or take up any intermediate position in the series. In the case of the double chlorides and bromides here under consideration, the  $\text{NH}_4$  salt stands - as far as crystalline habit is concerned - distinctly in the position represented by the following order : ~~Rxxxx~~  $\text{NH}_4$  salt : Rb salt : Cs salt.

As regards the replacement of Cl by Br, Fig 6-14 indicate on the whole comparatively little change of habit due to such replacement. There is a greater development of the faces of  $\{100\}$  in the Br salts than in the corresponding Cl salts; there is also - at any rate in the Cs salt - an elongation along the b axis and development of  $\{120\}$ . In the  $\text{NH}_4$  and Rb salts the chlorides and bromides are almost identical in habit. In comparing the double sulphates Tutton (22) found a striking similarity in habit between the selenate and

the corresponding sulphate, in marked contrast to the difference in habit between the K, Rb, and Cs salts. The available data in this investigation would point to a similar conclusion, and would indicate that the salt radical plays a smaller part in determining the habit of the crystal than the alkali radical.

With regard to the replacement of Tl by In, there are only two pairs of salts on which to institute comparisons, i.e.  $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  with  $\text{Rb}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Cs}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  with  $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . The two salts  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  may also be compared, but it is not possible in one and the same series to compare the effect of the replacement of Tl by In and by Fe. The corresponding salt of Tl and In are very distinctly different in habit, but no general tendency can be deduced from the cases here presented. In fact, the Rb salt of In has a decided resemblance to the Cs salt of Tl, and the Cs salt of In to the Rb salt of Tl. The habits of  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and of  $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  are also distinctly different, the faces of  $\{120\}$  being small in the crystals of the Fe salt, with  $\{101\}$  and  $\{011\}$  predominating. From the data at our disposal, it would appear that the replacement of one trivalent metal by another involves a considerable change in the habit of the crystal.

It is of course the case that the habit which a crystal assumes depends in part on the concentration of the solution, the presence of traces of impurities, &c. The habit which has been described and discussed for each salt is that which was found to be most typical in all the crops of crystals examined, so that external factors were as far as possible

eliminated. Indeed, with the exception of those cases where more than one habit has been described, the external character of the crystals of any one salt remained remarkably uniform in all the crops examined.

(ii) Interfacial angles.

The following tables give the comparative values for the interfacial angles of the members of the series under consideration

Consideration		Series I		Series II		Series III	
Angle	$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	$(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	$Rb_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	$Rb_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$
$\{001\} : \{111\}$	$48^\circ 19'$	$48^\circ 52'$	$49^\circ 8'$	$48^\circ 46'$			
$\{001\} : \{101\}$	$38^\circ 27'$	$39^\circ 6'$	$39^\circ 15'$	$38^\circ 53'$			
$\{111\} : \{111\}$	$63^\circ 42'$	$64^\circ 22'$	$64^\circ 40'$	$64^\circ 8'$			$62^\circ 29'$
$\{001\} : \{113\}$		$21^\circ 9'$					
$\{111\} : \{101\}$				$63^\circ 40'$			
$\{111\} : \{011\}$				$79^\circ 36'$			

## Series II.

Angle	$Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$	$Gd_2InCl_5 \cdot H_2O$	$(Hf_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$	$Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$	$Gd_2InCl_5 \cdot H_2O$	$Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$	$Gd_2InBr_5 \cdot H_2O$	$(Hf_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$
$[011]:[11\bar{1}]$	$69^\circ 36'$	$69^\circ 51'$	$70^\circ 49'$	$70^\circ 47'$	$70^\circ 57'$	$71^\circ 16'$	$70^\circ 23'$	$70^\circ 17'$
$[011]:[101]$	$71^\circ 18'$	$71^\circ 17'$	$70^\circ 43'$	$70^\circ 50'$	$70^\circ 32'$	$70^\circ 26'$	$70^\circ 58'$	$71^\circ 11'$
$[101]:[10\bar{1}]$	$68^\circ 20'$	$68^\circ 9'$	$69^\circ 13'$	$69^\circ 15'$	$69^\circ 56'$	$70^\circ 1'$	$68^\circ 45'$	$68^\circ 48'$
$[101]:[120]$			$67^\circ 47'$	$67^\circ 46'$		$68^\circ 10'$		$68^\circ 30'$
$[120]:[1\bar{2}0]$			$54^\circ 38'$	$54^\circ 25'$		$54^\circ 3'$	$54^\circ 23'$	
						(calc.)	(calc.)	
$[120]:[011]$			$43^\circ 33'$	$43^\circ 32'$		$43^\circ 44'$	$43^\circ 27'$	$43^\circ 10'$
$[100]:[120]$								$62^\circ 51'$



The effect due to the substitution of one element for another is better shown in the tables that follow :

## Series I

	{001}:[111]	{001}:[101]	{111}:[111]	{001}:[113]	{110}:[101]	{111}:[011]
71C <sub>6</sub> . 2H <sub>2</sub> O	48° 19'	38° 27'	63° 42'			
	33'	39'	40'			
71C <sub>6</sub> . 2H <sub>2</sub> O	48° 52'	39° 6'	64° 22'	21° 9'		
71C <sub>6</sub> . 2H <sub>2</sub> O	49° 8'	39° 15'	64° 40'			
	-49'	-48'	-58'			
71C <sub>6</sub> . 2H <sub>2</sub> O	48° 19'	38° 27'	63° 42'			
71C <sub>3</sub> . 1½ H <sub>2</sub> O			62° 29'			
			1° 13'			
71C <sub>6</sub> . 2H <sub>2</sub> O	48° 19'	38° 27'	63° 42'		63° 40'	79° 3'
	27'	26'	26'			
71B <sub>6</sub> . 2H <sub>2</sub> O	48° 46'	38° 53'	64° 8'			

The table shows that there is a practically uniform increase in all the interfacial angles on substituting the group  $(\text{NH})_4$  for K; also a uniform increase on replacing Cl by Br and K by Rb. On the other hand, the substitution of Tl for In causes a decrease - considerably larger in value - in the corresponding interfacial angles. It would appear that in all probability the substitution of Tl for Sb is accompanied by a large increase in the interfacial angle

Neglecting signs, the average change in angle on passing from the K salt to the  $\text{NH}_4$  salt is  $37'$ , while the average change on passing from the IN to the Tl salt is  $52'$ . The ratio of these values is identical with the ratio of the increases in atomic weight i.e.  $1:1.41$ . This agreement must however be considered accidental; the position of the  $\text{NH}_4$  group in the series does not in any way depend on the atomic weight of the group.

Series II

	$\{01\bar{1}:\bar{0}1\bar{1}\}$	$\{01\bar{1}:\bar{1}0\bar{1}\}$	$\{10\bar{1}:\bar{1}0\bar{1}\}$	$\{10\bar{1}:\bar{1}20\}$	$\{120:\bar{1}20\}$	$\{120:\bar{0}1\bar{1}\}$
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$69^\circ 36'$	$71^\circ 18'$	$68^\circ 20'$			
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$69^\circ 51'_{15}$	$71^\circ 17'_{-1}$	$68^\circ 9'_{-11}$			
$\text{InCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 49'$	$70^\circ 43'$	$69^\circ 13'$	$67^\circ 47'$	$54^\circ 38'$	$43^\circ 33'$
$\text{InCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 47'_{-2}$	$70^\circ 50'_{-7}$	$69^\circ 15'_{-2}$	$67^\circ 46'_{-1}$	$54^\circ 25'_{-13}$	$43^\circ 32'_{-1}$
$\text{InCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 57'_{10}$	$70^\circ 32'_{-13}$	$69^\circ 56'_{41}$			
$\text{InBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$71^\circ 16'$	$70^\circ 26'$	$70^\circ 1'$	$67^\circ 50'$	$54^\circ 3'(c)$	$43^\circ 44'$
$\text{InBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 23'_{-53}$	$70^\circ 58'_{32}$	$68^\circ 45'_{-1}$		$54^\circ 23'(c)$	$43^\circ 27'_{-17}$
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 47'$	$70^\circ 50'$	$69^\circ 15'$	$67^\circ 46'$	$54^\circ 25'$	$43^\circ 32'$
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$69^\circ 36'_{-1, 11}$	$71^\circ 18'_{28}$	$68^\circ 20'_{-55}$			
$\text{InCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 57'$	$70^\circ 32'$	$69^\circ 56'$			
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$69^\circ 51'_{-1, 6}$	$71^\circ 17'_{45}$	$68^\circ 9'_{-1, 47}$			
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 17'$	$71^\circ 11'$	$68^\circ 48'$	$68^\circ 30'$		$43^\circ 10'$
$\text{InCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 49'_{32}$	$70^\circ 43'_{-28}$	$69^\circ 13'_{25}$	$67^\circ 47'_{-43}$	$54^\circ 38'$	$43^\circ 33'_{23}$
$\text{InCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 47'_{29}$	$70^\circ 50'_{-24}$	$69^\circ 15'_{46}$	$67^\circ 46'_{4}$	$54^\circ 25'_{-22}$	$43^\circ 32'_{12}$
$\text{InBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$71^\circ 16'$	$70^\circ 26'$	$70^\circ 1'$	$67^\circ 50'$	$54^\circ 3'$	$43^\circ 44'$
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 57'$	$70^\circ 32'$	$69^\circ 56'$			
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 23'_{-34}$	$70^\circ 58'_{26}$	$68^\circ 45'_{-1, 11}$			
$\text{InBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$70^\circ 23'$	$70^\circ 58'$	$68^\circ 45'$		$54^\circ 23'$	$43^\circ 27'$

These results may be summarised as follows, account being taken only of the numerical change in the interfacial angle :

	No of cases	Average Change	%al No. in positive direction
Replacement of $(\text{NH}_4)$ by Rb	6	4'	33°3'
" " Rb " Cs II		27'	50 %
" " $(\text{NH}_4)$ " Cs 3		19'	66°6'
" " Fe "In 5		30'	60 %
" " In " Tl 6		62'	33°3'
" " Cl " Br 9		23'	66°6'

These results place the  $\text{NH}_4$  group very near Rb, in the order  $\text{Rb} : \text{NH}_4 : \text{Cs}$ . The effect of the replacement of Rb by Cs is comparable with that of the replacement of Cl by Br. Strikingly large is the average change in passing from the In to the Tl salt. Reckoned on the basis of atomic weight differences, a change of 30' in passing from Fe to In would necessitate a change of 53' in passing from In to Tl; the angular change actually found is 62'. This angular change on replacing In by Tl is - in the average - in the opposite sense from that when Fe is replaced by In.: while that caused by the replacement of Cl by Br is in the same sense as that due to the replacement of  $\text{NH}_4$  by Cs and Fe by In, and of opposite sign to that caused by the replacement of In by Tl.

The conclusions as far as the study of the interfacial angles of both series goes, may be summed up in the following terms :

The  $\text{NH}_4$  group stands between Rb and Cs, but very near Rb. The change in angular value produced by the substitution of In for Fe, or Tl for In, is very considerably larger than that produced by the substitution of Cs for Rb or Br for Cl, even although only one atom of the trivalent metal is involved. The average angular difference



between the indium and thallium salts is in fact more than one degree, though this is little more than would be deduced from the angular difference between the salts of Fe and In on the supposition that the variation is in proportion to the change in atomic weight. Further, the sense of the variation in the case  $\text{In} \rightarrow \text{Tl}$  is opposite to <sup>that</sup> shown in the cases  $\text{K} \rightarrow \text{NH}_4$ ,  $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Cs}$ ,  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ , and  $\text{Fe} \rightarrow \text{In}$ .

(iii) Molecular Volumes, Axial Constants, and  
~~Topic~~ ~~XXXXXXXXXXXX~~ Molecular Distance  
 Ratios.

Variations in interfacial angles are dependant on the variations in axial constants and in axial angles. Probably the best indication of the change in crystalline structure due to the substitution of one element for another is the variation in the molecular distance ratios, representing as they do the three dimensions of the parallelepiped whose volume is the molecular volume of the salt, and which is bounded by the pinacoidal faces of the crystal. The molecular volume was calculated as the quotient of the molecular weight by the density, and the molecular distance ratios were found by means of the following formulae :

For Series I

$$\chi = \psi = \sqrt[3]{\frac{V}{c}} \quad ; \quad \omega = \sqrt[3]{c^2 V}$$

For Series II

$$\chi = \sqrt[3]{\frac{a^2 V}{c}} \quad ; \quad \psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac}} \quad ; \quad \omega = \sqrt[3]{\frac{c^2 V}{a}}$$

The results may be tabulated as follows :

Series I

	Mol. Wt.	S.G. (20°/4°)	Mol. Vol.	c	$\chi = \psi$	$\omega$
$\text{H}_2\text{O}$	570.092	2.859	199.402	.7941	6.3089	5.0099
$\text{H}_2\text{O}$	506.918	2.389	212.189	.8097	6.4001	5.0740
$\text{H}_2\text{O}$	480.892	2.483	193.674	.8173	6.1882	5.0576
$\text{H}_2\text{O}$	975.902	4.077	239.367	.8038	6.6779	5.3677
$\text{H}_2\text{O}$	747.652	3.140	233.106			
$\text{H}_2\text{O}$	610.652			.7629		

Series II

	Mol. Wt.	S.G. (20°/4°)	Mol Vol.	a	c	$\chi$	$\psi$	$\omega$
$\text{H}_2\text{O}$	570.216	3.513	162.316	.9770	1.4388	4.7576	4.8695	7.0063
$\text{H}_2\text{O}$	664.936	3.879	171.402	.9690	1.4321	4.8259	4.9803	7.1323
$\text{H}_2\text{O}$	346.200	2.281	151.842	.9668	1.4005	4.6622	4.8223	6.7537
$\text{H}_2\text{O}$	481.016	3.087	155.820	.9725	1.4085	4.7121	4.8454	6.8247
$\text{H}_2\text{O}$	575.736	3.350	171.862	.9841	1.4033	4.9132	4.9926	7.0062
$\text{H}_2\text{O}$	568.500	3.167	179.621					
$\text{H}_2\text{O}$	703.316	3.409	206.311	.9734	1.4180	5.1659	5.3071	7.5254
$\text{H}_2\text{O}$	798.036	3.776	211.905	.9803	1.3951	5.2652	5.3710	7.4932
$\text{H}_2\text{O}$	329.366			.9628	1.3931			
$\text{H}_2\text{O}$	287.218	1.99	144.33	.9749	1.4239	4.5842	4.7022	6.6955

These data may be arranged as follows for purposes of comparison :

Series I

	Mol Wt.	S.G. (20/4)	Mol Vol	c	$\chi = \psi$	$\omega$
20% 24.0	570.092	2.359	199.402	.794I	6.3089	5.0099
	-63.174	.480	12.787	.0156	.0912	.064I
20% 24.0	506.918	2.389	212.189	.8097	6.400I	5.0740
20% 24.0	480.892	2.483	193.674	.8173	6.1382	5.0576
	89.200	.376	5.728	-.0232	.1207	-.0477
20% 24.0	570.092	2.359	199.402	.794I	6.3089	5.0099
20% 24.0	610.652			.7629		
	-40.560			.0312		
20% 24.0	570.092	2.359	199.402	.794I	6.3089	5.0099
	405.810	1.218	39.965	.0097	.3690	.3578
20% 24.0	975.902	4.077	239.367	.8038	6.6779	5.3677
20% 24.0	480.892	2.483	193.674			
	266.760	.657	44.432			
20% 24.0	747.652	3.140	238.106			

Series II

	Mol Wt.	S.G. (20/4)	Mol Vol	a	c	$\chi$	$\psi$	$\omega$
20% 4.0	570.216	3.513	162.316	.9770	I.4388	4.7576	4.8695	7.0063
	94.720	.366	9.104	-.0080	-.0067	.0683	.1108	.1260
20% 4.0	664.936	3.879	171.420	.9690	I.432I	4.8259	4.9803	7.1323
20% 4.0	346.200	2.281	151.342	.9668	I.4005	4.6622	4.8223	6.7537
	134.816	.806	3.978	.0057	.0080	.0499	.023I	.0710
20% 4.0	481.016	3.087	155.820	.9725	I.4085	4.712I	4.8454	6.8247
	94.720	.263	16.042	.0116	-.0052	.201I	.1472	.1815
20% 4.0	575.736	3.350	171.862	.984I	I.4033	4.9132	4.9926	7.0062
20% 4.0	568.500	3.167(?)	179.62I(?)					
	134.816	.242(?)	26.690(?)					
20% 4.0	703.316	3.409	206.31I	.9734	I.4180	5.1659	5.307I	7.5254
	94.720	.367	5.594	.0069	-.0229	.0993	.0639	-.0322
20% 4.0	798.036	3.776	211.905	.9803	I.395I	5.2652	5.3710	7.4932
20% 4.0	287.218	1.999	144.33	.9749	I.4239	4.5842	4.7022	6.6955
	58.982	.29I	7.512	-.008I	-.0234	.0780	.120I	.0582
20% 4.0	346.200	2.281	151.342	.9668	I.4005	4.6622	4.8223	6.7537
20% 4.0	481.016	3.087	155.820	.9725	I.4085	4.712I	4.8454	6.8247
	<del>94.720</del>	<del>.263</del>	<del>16.042</del>	<del>.0116</del>	<del>-.0052</del>	<del>.201I</del>	<del>.1472</del>	<del>.1815</del>
	<del>94.720</del>	<del>.263</del>	<del>16.042</del>	<del>.0116</del>	<del>-.0052</del>	<del>.201I</del>	<del>.1472</del>	<del>.1815</del>
	<del>94.720</del>	<del>.263</del>	<del>16.042</del>	<del>.0116</del>	<del>-.0052</del>	<del>.201I</del>	<del>.1472</del>	<del>.1815</del>
	89.200	-.426	6.496	.0045	.0303	.0455	.024I	.1816
20% 4.0	570.216	3.513	162.316	.9770	I.4388	4.7576	4.8695	7.0063



	Mol Wt	S G(20/4)	Mol Vol	a	c	$\chi$	$\psi$	$\omega$
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	575.736	3.350	171.862	.984I	I.4033	4.9132	4.9926	7.0062
	89.200	.529	.442	-.015I	.0288	-.0873	-.0123	.126
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	664.936	3.879	171.420	.9690	I.432I	4.8259	4.9803	7.1323
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	346.200	2.28I	151.842					
	222.300	.886	27.779					
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	568.500	3.167	179.62I					
3. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	481.016	3.087	155.820	.9725	I.4085	4.712I	4.8454	6.8247
	222.300	.322	50.49I	.0009	.00954	7I2I	.4618	.7007
2. $\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	703.316	3.409	206.3II	.9734	I.4180	5.1659	5.307I	7.5254
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	575.736	3.350	171.862	.984I	I.4033	4.9132	4.9926	7.0062
	222.300	.416	40.042	-.0038	-.0082	.3520	.3784	.4870
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	798.036	3.766	211.905	.9803	I.395I	5.2652	5.3710	7.4932
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	329.154			.9628	I.393I			
	-41.936			.012I	.0308			
2. $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	287.218			.9749	I.4239			

An analysis of the foregoing series of figures brings to light the following relationships :

In respect of molecular volumes and molecular distance ratios, the elements of the alkaline series stand in the following order :- K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs, with the interval between  $\text{NH}_4$  and Rb much smaller than that between Rb and Cs. No single series is so complete as to include the salt of these four elements, so that the relationship cannot be given quantitatively. In the following table the results for the various salts are collected :

				Mol Vol	Change in $\chi$	$\psi$	$\omega$
$\text{NH}_4$	replacing K in $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			12.787	.0912	.0912	.064I
Rb	" $\text{NH}_4$ " $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$			3.978	.0499	.023I	.0710
Cs	" Rb " $\text{Rb}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$			16.042	.20II	.1472	.1815
Cs	" Rb " $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$			9.104	.0683	.1108	.1260
Rb	" $\text{NH}_4$ " $(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$			26.690(?)			
Cs	" Rb " $\text{Rb}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$			5.594	.0993	.0639	-.0322

It will be observed that there is a greater proportional increase in the  $\chi$  and  $\psi$  values than in the  $\omega$  value. The molecular volume parallelopiped ~~axes~~ is affected to - proportionally - ~~as~~ a greater degree along the directions of the a and b axes than along the c axis. With the ~~xxx~~ S.G. value exception of the case of  $(\text{NH}_4)_2\text{TlBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , where the ~~figures~~ cannot be relied on owing to the very deliquescent nature of the salt, the figures point to a close relationship between the ammonium and rubidium salts. This is much more definite in the case of the molecular ~~axial~~ <sup>distance</sup> ratios than in that of the axial constants, as seen by the following table :

				Change in	
				a	c
Rb	replacing $\text{NH}_4$	in $(\text{NH}_4)_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$		•0057	•0080
Cs	"	Rb " $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$		•0116	•0052
Cs	"	Rb " $\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$		-•0080	-•0067
Cs	"	Rb " $\text{Rb}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$		•0067	-•0229

The axial ratios do not here show a regular progression in the direction of the increase ~~in~~ atomic weight. The axial ratios are proportional to the molecular distance ratios ; they are not ,however, measured in units which are directly comparable throughout a series, and consequently a comparison of the differences in absolute value ~~xxx~~ in the case of the axial ratios can hardly lead to any definite conclusions. Tutton found that on the whole the axial ratios progressively increased with increase of atomic weight ; that cannot however be said to be the case in the above series.

With regard to the replacement of Cl by Br ,

the noticable feature is the large increase in molecular volume and in molecular distance ratios. The following table combines the results in this connection :

		Change in					
		Mol Vol	a	c	X	ψ	ω
replacing	Cl in						
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> InCl <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O	22.729 ?					
"	" "						
	Rb <sub>2</sub> InCl <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O	50.491	.0009	.0095	.4538	.4617	.7007
"	" "						
	Cs <sub>2</sub> InCl <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O	40.043	-.0038	-.0082	.3520	.3784	.4870

The effect of the replacement on the axial ratios is comparatively small, and not necessarily in the same sense as the change in atomic weight : the replacement is accompanied enlargement by ~~an~~change in the molecular volume parallelopiped, by approximately the same multiple in the ~~same~~ three directions. This would point to a regular disposition of the five halogen atoms in the molecule in such a way that their replacement by another halogen atom affects the crystal dimensions in all three axial directions to somewhat the same extent.

The data with reference to the trivalent metals are collected in the following table :

		Change in					
		Mol Vol	a	c	X	ψ	ω
Sb replaced by Tl and							
"	" Cl in						
	K <sub>3</sub> SbCl <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> I H <sub>2</sub> O			.0312			
Fe	" In in						
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> FeCl <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O	7.512	-.0081	-.0234	.0780	.1201	.0582
In	" Tl in						
	Rb <sub>2</sub> InCl <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O	6.496	.0045	.0303	.0455	.0241	.1816
In	" Tl in						
	Cs <sub>2</sub> InCl <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O	-.442	-.0151	.0288	-.0873	-.0123	.1261



The effect of the change from Fe to In and from In to Tl cannot be illustrated in one and the same series,, but the above table shows that on the whole in molecular volume and in molecular distance ratios the changes are in the same direction, the increase being in the direction Fe  $\rightarrow$  In and In  $\rightarrow$  Tl. The effect of these substitutions on the molecular volumes and the molecular distance ratios are comparatively very small ; the molecular volumes of  $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cs}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  are practically identical. In contrast to the case of the substitution Cl  $\rightarrow$  Br, where the molecular distance ratios are all increased in approximately the same proportions, the main effect of the replacement In  $\rightarrow$  Tl is a lengthening of the molecular distance  $\omega$ , while  $\chi$  and  $\psi$  are affected in opposite directions in the two cases under consideration. The axial ratios vary independantly of the increase in atomic weight.

It would be hardly in place to compare the changes effected by the replacements Fe  $\rightarrow$  In  $\rightarrow$  Tl with the corresponding increases in atomic weight, seeing that we do not have the same series under consideration throughout ; but from the data available, it would appear that the interval Fe  $\rightarrow$  In is larger from the crystallographical point of view than In  $\rightarrow$  Tl, to a much greater extent than the difference in atomic weight would warrant. In Series II the crystallographical value of the transition In  $\rightarrow$  Tl is much smaller than that of Cl  $\rightarrow$  Br, and on the whole smaller than that of Rb  $\rightarrow$  Cs. It must be remembered, however, that while only one atom of the trivalent element enters into the composition of the salt, there are two atoms of the univalent metal ~~xxxxxx~~, and five of the halogen element. *If any comparison*

can be instituted between different series in the periodic classification with regard to variation in the molecular distance ratios, then account must be taken as well of the relative number of atoms involved. In the series  $R_2MX_5 \cdot H_2O$  the replacements  $Rb \rightarrow Cs$ ,  $Fe \rightarrow In$ ,  $In \rightarrow Tl$ , and  $Cl \rightarrow Br$  cause increases in the molecular weights of the salts amounting to 94, 59, 89, 225 respectively, i.e. approximately in the ratio 6 : 3 : 6 : 15. A comparison of the various tables already considered shows that the changes in the molecular volumes and molecular distance ratios are - with the exception of the low value for the molecular volume change  $In \rightarrow Tl$  - proportionally somewhat of the same order of magnitude.

An interesting comparison between the angular values on the one hand, and the molecular volumes and molecular distance ratios on the other, may be made here. It was seen on p. 49 that the average angular change for the replacement  $In \rightarrow Tl$  was 62', for  $Fe \rightarrow In$  30', for  $Rb \rightarrow Cs$  27', and for  $Cl \rightarrow Br$  23'. The average changes in molecular volume and in molecular distance ratios are in the same sequence, but in the reverse order of magnitude, to that given above. The large angular differences between the  $In$  and  $Tl$  salts so counteract each other that though their combined effect is to increase the molecular volume parallelepiped along the direction of the  $c$  axis, the effect is small as compared with that of the much more inconsiderable angular differences between the  $Cl$  and  $Br$  salts, which act cumulatively towards increasing the parallelepiped in the three axial directions. The very small molecular volume change in the replacement  $In \rightarrow Tl$  would indicate a denser arrangement within the atom than in the case of the halogen atoms, or those of the alkali metals. It is

noteworthy in this connection that in his researches on the double sulphates of the general type,  $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , Tutton<sup>(23)</sup> found that the effect of the replacement of the divalent metal on the molecular volume was of altogether minor importance, as compared with that of the substitution of, for instance, Cs for Rb or Se for S,, even although the total change in molecular weight might be of the same order of magnitude in the various cases. Apparently the alkali metals have - among the positive elements - the predominating effect on the molecular volume and molecular distance ratios.

According to the valency theory of crystal structure proposed by Barlow and Pope<sup>(24)</sup>, the space occupied by - or sphere of influence of ~~the trivalent metal~~ is three times as large as that of each of the alkali metals or of the halogens. Any change in molecular volume and axial ratios on replacement of an element by another of the same valency and of the same series in the periodic classification, is, according to this theory, due not to a change in the extent of the sphere of influence of the atom concerned, but to a general and proportionately equal increase or decrease in the extent of the spheres of influence of all the atoms in the molecule. In terms of this theory, the results of the present investigation would be stated somewhat as follows :

The replacement of indium by thallium in an isomorphous series causes a small enlargement of the spheres of influence of all the atoms in the molecule - mainly in the direction of the c axis ; the replacement of Rb by Cs causes a much greater expansion of the various spheres of influence, this expansion taking place mainly laterally : while the largest expansion - to an approximately equal extent in all directions - takes place when Br is substituted for Cl. The spheres of influence which



52

occupy the least space would be of the greatest moment in controlling the spatial values of the other atoms and of the whole molecule.

The difference in point of view expressed by the formulation of the crystal constants as molecular distance ratios and equivalence parameters respectively, is simply a difference of opinion regarding the relation of atomic weight to atomic volume or sphere of influence. In the one case the replacement of one atom by another is considered to affect mainly the volume occupied by that atom, and in this way to influence the molecular structure : in the other - provided the replaced and replacing elements have the same valency - all the spheres of influence are considered to be increased or diminished to the same proportional extent. The fact, however, that certain <sup>directions</sup> ~~xxxxxxxx~~ are affected to a greater extent than others would rather favour the view that the element concerned, which has a definite position in the spatial arrangement of the molecule, is itself specially affected ; the contraction or expansion would then take place mainly in that particular direction. Tutton <sup>(25)</sup> has drawn a parallel between the graphic formula of  $K_2SO_4$  and the crystallographical results which he obtained on replacement of the alkali metal and the sulphur atom respectively. The actual directional changes are such as would result from ~~xxx~~ a change of volume of that atom alone which was concerned in the replacement.

As far as this investigation is concerned, a calculation of the equivalence parameters leads to no new facts. The equivalence parameters ~~xxx~~ x , y , z , are multiples of the

6

molecular distance ratios  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$ , by  $\sqrt[3]{\frac{W}{V}}$ , where  $W$  and  $V$  are the "valency volume" and molecular volume of the salts under consideration. Now in the case of a strictly isomorphous series  $W$  remains constant, and in the series we are considering  $V$  varies only very slightly. The values of  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , are smaller than those of  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$ , ~~but~~ but are practically a constant submultiple of these values. It is rather in the case of non-isomorphous series, where  $W$  varies owing to the substitution of elements or groups of different valencies, that relationships have been brought out that are not to be obtained from a study of the molecular distance ratios.

A point that must be kept in mind in comparing molecular distance ratios and equivalent parameters is the following : while molecular distance ratios are measured in terms of a unit which remains constant throughout a series, the unit in which the equivalent parameters are measured varies with each salt, as it has as a factor the valency volume of a univalent element, which is considered to expand or contract with each replacement, though in every case taken as unity. This expansion or contraction is not taken into account in the equivalent parameter values : they simply give a basis of comparison of the structural arrangements of the particular unit volumes of the salts considered - provided always that ~~axixx~~ closely related axial ratios are taken as such, and ~~are~~ not multiplied by different factors in the different cases.

(d) The Conditions of Stability of the complex Chlorides and Bromides of Thallium and Indium.

The complex chlorides and bromides of thallium and indium which have been definitely determined are given in full in the following table :<sup>(26)</sup>

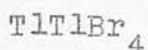
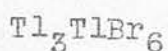
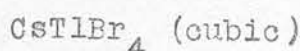
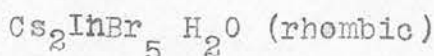
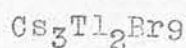
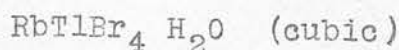
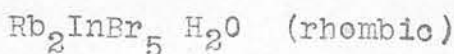
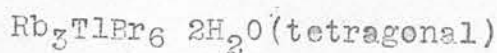
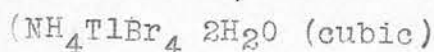
(i) Chlorides

of Thallium	of Indium
$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ (tetragonal)	$K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$ (tetragonal)
$K_2TlCl_5 \cdot H_2O$ (monoclinic)	
$(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ (tetragonal)	
$(NH_4)_3TlCl_6$ (hexagonal?)	$(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ (rhombic)
$Rb_3TlCl_6 \cdot H_2O$ (probably monoclinic)	
$Rb_3TlCl_6$ (rhombic?)	
$Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$ (rhombic)	$Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ (rhombic)
$Cs_3TlCl_6 \cdot H_2O$	
$Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$ (rhombic)	$Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ (rhombic)
$Cs_2TlCl_5$	
$Cs_3Tl_2Cl_9$ (hexagonal)	
$Tl_3TlCl_6$	
$TlTlCl_4$	

(ii) Bromides.

Of Thallium	Of Indium
$K_3Tl_2Br_9 \cdot 3H_2O$ (tetragonal)	$K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$ (tetragonal)
$KTlBr_4 \cdot 2H_2O$ (cubic)	





On comparing in composition the salts which are stable under ordinary temperature conditions, it will be seen that in any particular series, with increase of atomic weight of the alkali metal, there is a tendency towards decrease in the amount of water of crystallisation which the salt can retain. An interesting case in point is that of the salts  $\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . It will be remembered that  $\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was very unstable, losing water readily at ordinary temperatures, while  $(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was on the other hand extremely deliquescent. It would therefore seem that two molecules of water are rather more than the K salt can hold, while for equilibrium the  $\text{NH}_4$  salt requires slightly more than one.

There is on the whole, with increase of atomic weight of the alkali metal, a decrease in the ratio of the molecules of  $\text{RX}$  to the molecules of  $\text{MX}_3$  in the composition of the salt. This ratio is lower in the indium chlorides than in the thallium chlorides, and in the thallium bromides than in the indium bromides. For instance, against the

wellcrystallised salt  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  one must place  $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : while on the other hand, to the salts  $(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  there are no corresponding salts of thallium containing equally large molecular proportions of the alkali ~~mix~~ <sup>halide.</sup> ~~halide.~~ An interesting exception to this general rule is the case of  $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . This salt crystallises out of solutions which have first deposited  $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ; just as one may obtain - but with much greater difficulty-  $\text{K}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  out of solutions which have first precipitated  $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . But neither from the K solutions nor from the  $\text{NH}_4$  solutions in this series could any salt be obtained in which the molecular proportion  $\text{RX} : \text{MX}_3$  is so great as 3 : 1, as it is in the case of  $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

The conditions of stability of the various salts are complicated by the variety of factors involved. The solubility of the alkali halide increases in the order  $\text{KX}$ ,  $\text{NH}_4\text{X}$ ,  $\text{RbX}$ ,  $\text{CsX}$ , and is greater for  $\text{X} = \text{Br}$  than for  $\text{X} = \text{Cl}$ . The solubility of the salts of the type  $\text{R}_2\text{MX}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  decreases with increase of atomic weight of the alkali metal, and the same rule seems to hold in the case of such salts of the types  $\text{R}_3\text{MX}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{RMX}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  as have been isolated. The relative solubility of the various salts which may be precipitated from a given solution is not the only factor to determine which salt will be precipitated. The relative concentrations of the various ionic combinations are also of consequence, and ions of the types  $\text{MX}_6'''$ ,  $\text{MX}_5''$ , and  $\text{MX}_4'$  may all exist in one and the same solution.

64

This tendency to form complex ions is a feature of special interest in connection with the salts of the series Al, Ga, In, Tl.<sup>(2)</sup> So far as investigation has been carried out on the subject, it goes to show that with increase of atomic weight of the trivalent metal, the formation of complex ions becomes more definite. The only cases of true complex salts, however, are those of the thallic oxalates of the alkalies. When these are dissolved in water the addition of ammonia fails to precipitate the thallium as hydroxide. In all other cases of so-called complex salts both of thallium and of indium the trivalent metal is quantitatively precipitated as hydroxide on addition of alkali. The hydroxides of thallium and of indium are both very insoluble; consequently, in presence of alkali, any free ions of thallium or indium are thrown out of solution, and in order to restore equilibrium the complex ions must partially dissociate, and further precipitation takes place. Since with excess of alkali practically no trivalent ions can remain in solution, this process goes on till the complex ions are entirely broken up. If then any free ions of Tl or In exist in a solution, the addition of alkali will precipitate the whole of the trivalent metal as hydroxide. In the thallium oxalate solutions the formation of complex groups is so complete that the precipitation of the ~~thallium~~ thallic hydroxide cannot begin.

In all the indium solutions dealt with here there were free In ions, as well as presumably a fairly large proportion of complex ions of different types. The proportion of complex ions is however probably less in the indium solutions



than in the thallium solutions. At any rate, hydrolysis was less frequently observed in the In solutions. In the case of thallium double sulphate solutions, hydrolysis takes place readily at ordinary temperatures ; the In solutions hydrolyse only when the temperature is considerably increased. The solutions of the chlorides and bromides are much more stable, hydrolysis taking place neither in the Tl nor the In acid solutions. Evidently thallium hydroxide is a weaker base than indium hydroxide, and thallium less strongly positive than indium. The weaker the ion, the more readily does it form part of a complex ; and the greater proportion of such complexes present in the thallic solutions may go far to account for the differences in stability in the corresponding salts of thallium and indium.

## SUMMARY.

1. The ditetragonal bipyramidal series, consisting of the salts

(a)  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$  (b)  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$  (c)  $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$   
 (d)  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$  (e)  $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$ , was investigated, and full crystallographical details are given for all the salts except  $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$ , which effloresces so readily that exact measurements are impossible. It had formerly been considered that  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $K_3InCl_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , and  $Rb_3TlBr_6 \cdot H_2O$  were isomorphous. The investigation has shown that all the salts of this isomorphous series have two molecules of water of crystallisation.

2. The rhombic bipyramidal series, consisting of the salts

(a)  $Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$ , (b)  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$ , (c)  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$   
 (d)  $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$  (e)  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$  (f)  $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$   
 (g)  $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$  (h)  $Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$ , <sup>was investigated</sup> Of these, the indium salts - with the possible exception of  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$  - were prepared for the first time, and quantitative analyses are appended. The series is isomorphous, and crystallographical details are given in full, except in the case of  $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$ , which is very deliquescent.

3. The following salts were found to crystallise in cubes in the regular system.:-  $KTlBr_4 \cdot 2H_2O$ ,  $(NH_4)TlBr_4 \cdot 2H_2O$ ,  $RbTlBr_4 \cdot H_2O$ , and  $CsTlBr_4$ . Of these the first two had formerly been taken as rhombic.

Details of the crystallography of the salt  $K_3Ti_2Br_9 \cdot 3H_2O$ , which crystallises in the ditetragonal bipyramidal class, are also appended.

4. The results of the investigation on the isomorphous relationships in the abovementioned series and the additional salts  $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$  and  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$  (which are isomorphous with the second series) may be summarised as follows :-

(a) Crystal Habit.

The alkalis stand in the following order :-  $NH_4$ , Rb, Cs. Cl and Br are very closely related. The salts of Fe, In, Tl, differ widely from each other.

(b) Interfacial Angles.

For the alkalis the order is : Rb,  $NH_4$ , Cs, with  $NH_4$  very near Rb. The interval Cl - Br is of the same order of magnitude as the interval Rb - Cs. The greatest change in interfacial angles is obtained by replacement within the group Fe, In, Tl ; the effect is roughly proportional to the change in atomic weight. The effect of the replacement  $In \rightarrow Tl$  is opposite in sense to that of  $NH_4 \rightarrow Cs$ ,  $Cl \rightarrow Br$ ,  $Fe \rightarrow In$ , or  $Rb \rightarrow NH_4$ .

(c) Molecular Volumes, Axial Constants, and Molecular Distance Ratios.

In regard to molecular volume and molecular distance ratios, the alkalis stand in the following order :- K,  $NH_4$ , Rb, Cs, with  $NH_4$  near to Rb. Replacement affects mainly the  $\chi$  and  $\psi$  values. Substitution of Br for Cl causes an especially large extension along the three axial directions, a fact which probably indicates a symmetrical disposition of the halogen atoms in the molecule. Within the group Fe, In, Tl, replacement has only a small effect on the molecular volume and molecular distance ratios, the effect being seen mainly in the  $\omega$  value. In and Tl are more closely related than are Fe and In.

The axial constants afford no definite results in this connection.



5. In the complex salts of indium and thallium under consideration, the greater the atomic weight of the alkali, the less is the amount of water in the salt. The greater the atomic weight of the alkali, the less also is the ratio  $RX : MX_3$  in the chemical constitution of the salt. The ratio  $RX : MX_3$  is, speaking generally, lower in the indium chlorides than in the corresponding thallium chlorides, and in the thallium bromides than in the corresponding indium bromides. The relative concentrations of complex ions in the thallium and indium solutions are important factors in determining the stability of the various salts.

I have to acknowledge my deep indebtedness to Professor Hugh Marshall, of the University College, Dundee, in whose laboratory the main part of this investigation was carried out, for allowing me the use of the necessary material and for his interest in the work.

Department of Geology and Mineralogy  
University of Manitoba  
Winnipeg.

## BIBLIOGRAPHY

1. (a) Marshall : Proc. Roy. Soc. Edinb. 1902 24 3 .  
 (b) Marshall and Wallace : St. Journ. Chem. Soc. (not yet published). , 1911
2. Thiel and Koelsch : Zeitschr. f. anorg. Chem. 66 280
3. Thiel : Zeitschr. f. anorg. Chem. 1904 40 280.
4. Wyrouboff : Bull. soc. fr. min. 1896 19 262  
 1905 28 237.
5. Groth : Chemische Krystallographie II 624.
6. Meyer ; Ann. d. Chem. u. Pharm. 1869 150 149.
7. Fock : Zeitschr. f. Kryst. 1882 6 171.
8. Pratt : Amer. Journ. Sc. 1895 49 398.
9. Groth : Chemische Krystallographie I 418.
10. Rammelsberg : Poggendorffs Ann. d. Phys. 1872 146 598.
11. ~~Nicklesxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx~~  
 Meyer : ~~Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900 24 321.~~  
 Liebigs Annalen 150 137.
12. Nickles : Compt. rend. 1864 58 537.
13. Meyer : Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900 24 321.
14. Marshall : Journ. Soc. Chem. Ind. 1900 XIX II.
15. Johnsen : N. Jahrb. f. Min. 1903 2 97.
16. Meyer : Zeitschr. f. Chem. 1868 4 150 429.
17. Meyer : Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900 24 343.
18. Rammelsberg : Ber. 1870 3 360.
19. Atkinson and Solly : Journ. Chem. Soc. Lond.  
 1883 43 293.
20. Groth : Chemische Krystallographie I 429.

- 70
21. Tutton : Journ. Chem. Soc. Lond. 1896 69 495  
 Phil. Trans. 1899 A. 192 455.  
 Crystalline Structure and Chemical  
 Constitution 101.
  22. Tutton : Journ. Chem. Soc. Trans. 1893 63 337.  
 Crystalline Structure and Chemical  
 Constitution 107.
  23. Tutton : Crystalline Structure and Chemical Co  
 Constitution 133.
  24. Barlow and Pope : Journ. Chem. Soc. Lond. 1906  
 1675 : et seq.
  25. Tutton : Crystalline Structure and Chemical  
~~Composition~~ <sup>Constitution</sup> 122.
  26. c.f. Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie III 1  
 for Thallium and Indium.
  27. Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie III 1 3
  28. Abegg and Bodländer : Zeitschr. f. anorg. Chem.  
 1899 20 453.



Q.

THE MOTTLING OF THE ORDOVICIAN LIMESTONES  
IN MANITOBA.

[REDACTED]



The Mottling of the Ordovician Limestones  
in Manitoba.

The Laurentian system, which outcrops in eastern Manitoba, is overlaid in the central and western areas of the province by the Ordovician, succeeded westwards by the Silurian, Devonian, Cretaceous, and drift of probably Wisconsin age (Fig. 1). The eastern shores of Lake Winnipeg are formed of the rounded granites and gneisses of the Laurentian System, with occasional patches of Keewatin greenstone and Huronian conglomerate, while on the western side precipitous cliffs of Ordovician Limestone overhang the lake. The basal formation of the Ordovician is a friable sandstone, containing as a rule very little ferruginous impurities. This sandstone carries few fossils - sufficient however to correlate with a basal sandstone of the Ordovician of Wisconsin and Iowa, the St Peters sandstone (Dowling, Ottawa Naturalist, IX 3. 65: Tyrrell & Dowling Geol. Sur. Can. Annual Report XI). This formation, known as the Winnipeg Sandstone, is seen on Elk Island and Black Island on the southern part of Lake Winnipeg. Its estimated thickness is 100 feet. Immediately overlying this is a mottled limestone, about 70 feet thick, known as the Lower Mottled Limestone, and very similar in character to a higher formation which will subsequently be described in greater detail. The upper beds of this formation are highly charged with siliceous material, and the rock passes over into a cherty limestone, evenly yellow in colour, and

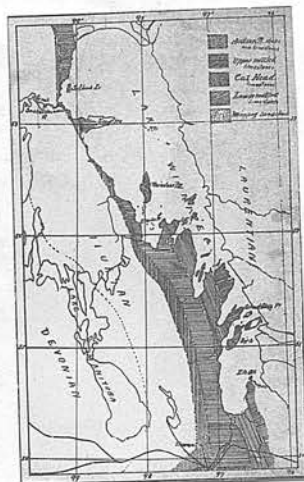


Fig 1.



containing a considerable amount of magnesia, the silica taking the form of large cherty concretions. This is especially developed at Cat Head in Lake Winnipeg, and is known as the Cat Head Limestone, its estimated thickness being about 70 feet. The cherty beds are considerably poorer in fossils than are the underlying mottled limestones and the overlying beds. These overlying beds, known as the Upper Mottled Limestone, are the common building stone of Winnipeg, and are quarried at several places on the C.P.R. line east of Winnipeg, more especially at Tyndal. They are also exposed on the Red River at Lower Fort Garry, along the west side of Lake Winnipeg, and on the Fisher and Little Saskatchewan Rivers. They dip very gently towards the southwest, are 135 - 150 feet thick, and are overlain by a series of highly fossiliferous, ochreous shales, exposed at the base of Stony Mountain. This is capped by buff dolomitic limestones which grade insensibly into the Silurian limestones of the Niagara formation at Stonewall. The section of the Ordovician in Manitoba, with the correlated beds of Wisconsin and Iowa, is somewhat as follows:-

	<u>Manitoba.</u>		<u>Wisconsin &amp; Iowa.</u>
	Silurian { Niagara	Feet	Niagara
Ordovician	{ Hudson River shales-----	190	{ Hudson River Shales
	{ Upper Mottled Limestones--	150	{
	{ Cat Head Limestones-----	70	{ Galena and Trenton
	{ Lower Mottled Limestones--	70	{
	{ Winnipeg Sanstones -----	100	{ St. Peter Sandstone
	<u>Precambrian</u>		<u>Precambrian</u>

The quarry at Tyndal gives a good exposure of the Upper Mottled Limestone (Fig. 2). The beds are highly fossiliferous, large cephalopods being especially numerous, particularly *Orthoceras magnisulcatum* and *Poterioceras nobile*. Other common fossils are *Maclurea manitobensis*, *Rafinesquina* ~~lata~~, *Halysites catenularia*, and *Receptaculites oweni*. Underneath a surface capping of from 6 -10 feet of drift, which contains limestone boulders and a few boulders of ~~P~~recambrian gneiss and granite, is found a thin layer (3-4 feet) of thinly bedded limestone, unsuitable for building purposes, but used for rubble and lime. The building stone underlying this is 40 - 50 feet thick, and bedded in layers 1 - 3 feet thick. The stone is a pale grey, and marked by an irregular mottling, which though plainly visible on the unweathered surface, is much more evident on the weathered rock. What are seemingly fucoidal tracings are frequently to be found along the bedding planes, and the only explanation that has been offered for the mottling in this area is that it "appears as if the origin might be due to seaweed remains" (J. Hoyes Panton, *Trans No. 15, Man. Hist. and Sc. Soc., Winnipeg*). The dark areas are dark buff to dark brown, and on the weathered surface frequently reddish brown, showing the presence of iron. These darker patches are very irregular in shape, but are on the whole elongated along bedding and jointing planes. Seldom more than half, but usually more than a third, of the rock consists of the dark material. The boundary between the two areas is always very distinct,



fig 2.



though it is difficult to separate mechanically the lighter and darker material. The mottling is extremely uniform over large areas, is common to two horizons with a combined thickness of over 200 feet, and separated by another series 70 feet thick. The dark patches are not uncommonly 3 - 4 inches in diameter. The explanation offered as to the origin of this phenomenon seemed inadequate,<sup>and</sup> the stone was subjected to somewhat more detailed examination.

When the limestone is highly polished, the paler areas are seen to be much finer grained, and much more highly fossiliferous than the darker.<sup>(Fig 3)</sup> In the centre of the darker area, however, there is frequently one large fossil, which is itself unchanged, but which seems to have served as a starting point for whatever process has taken place. The dark areas are harder than the light, which are chalky, and to a large extent made up of the comminuted fragments of shells.

Under the microscope the difference in structure is very apparent (Fig. 4). The darker coloured patches are evenly crystallised, showing sections of rhombohedra of dolomite, set close together, with occasional crystals of haematite passing over into limonite. The coloration is due to the haematite and - more particularly - the limonite, to which the action of percolating water has imparted a banded character. Excepting a few large shells, which have not been affected, there are no traces of organic remains in the dolomitised areas. The light coloured areas



Fig 3.

on the other hand, contain numerous fragments of brachiopod shells, with occasional sections of polyzoa and corals. These are set in a very fine grained calcitic material, strikingly different - even at the margin between the two areas - from the fairly perfectly crystallised dolomite. No haematite or limonite occurs in these areas except where occasionally local dolomitisation has taken place, and there the crystals are always coloured by the iron ore.

It would then appear that, during the process of dolomitisation the ferruginous material, originally present in the form of ~~of~~ ferrous carbonate as an isomorphous admixture with the calcite, had been to a large extent separated out owing to the greater inability of the dolomite to hold the iron isomorphously. Once separated as siderite, the iron undergoes oxidation much more rapidly than is possible in the mixed crystal where the calcite exercises a controlling influence, retaining the iron in the ferrous state. The haematite thus formed is then hydrated into limonite, in which form the iron principally occurs in this rock. A chemical analysis should then show - if this theory can be supported - that although the darker areas are richer in magnesia and in ferric iron, and the lighter areas contain practically no magnesia, the total iron is approximately the same in both. The two varieties were separated as completely as possible, and analyses were made, the iron being estimated volumetrically. The ferrous iron was evaluated in one portion, and in another the iron was reduced by  $H_2S$ ,



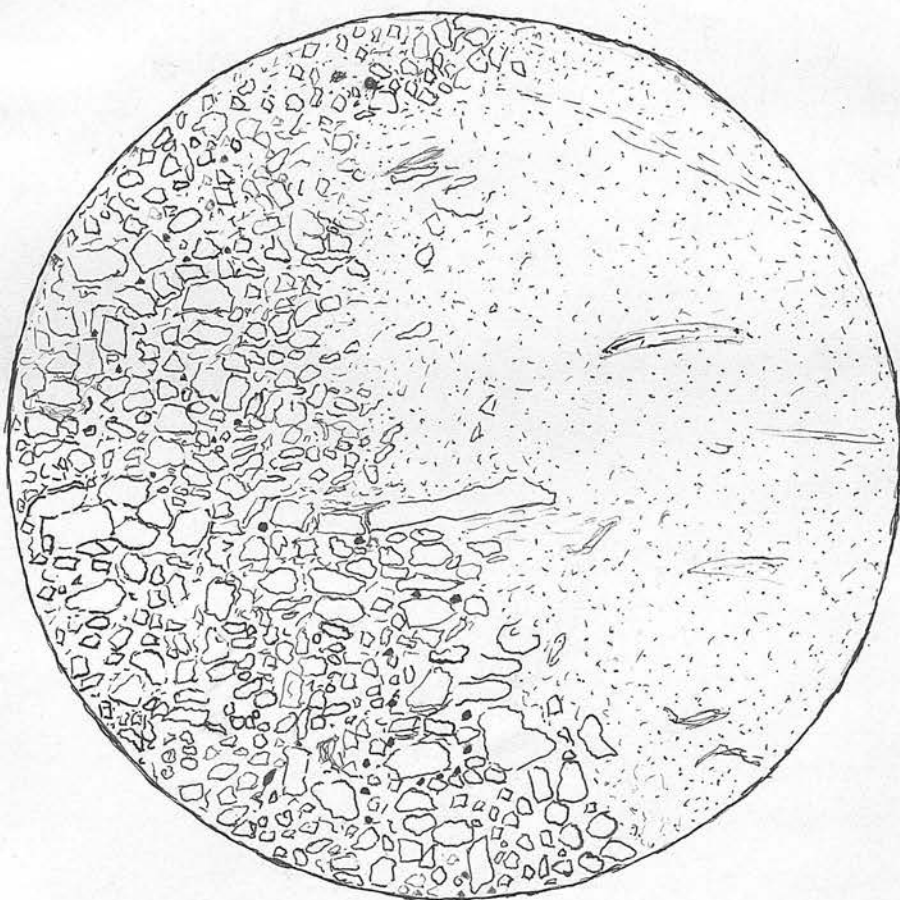


Fig 4.

the last traces of  $H_2S$  were driven off by  $CO_2$ , and the total iron estimated.

The following are the complete analyses:-

	<u>Dolomitised.</u>	<u>Undolomitised.</u>
$SiO_2$	1.42%	1.42%
$Al_2O_3$	3.16	1.40
Fe O	.33	1.46
$Fe_2 O_3$	1.68	.98
(Total as $Fe_2 O_3$	2.05	2.60 )
$Ca CO_3$	76.19	93.61
$Mg CO_3$	17.43	.40

The analyses show that the iron is present fairly uniformly throughout the rock, but mainly as ferrous iron in the undolomitised areas, and as ferric in the deeply coloured patches. Undoubtly the oxidation has taken place as a result of the transformation of the calcite into a mineral which has the microscopical characters of dolomite, but which the chemical analysis proves to contain a considerably larger proportion of  $Ca CO_3$  than is consistent with the composition of dolomite. The microscopic investigation shows that complete oxidation to haematite, which forms quite separate from the dolomite, had taken place before hydration began; there is no indication of later oxidation of any residual ferrous carbonate that might be still present in the secondary rhombohedral mineral.

The dolomitisation is undoubtedly of secondary origin, but its local character is difficult to account for. It has already been remarked that the mottling, though irregular in

character, seems on the whole to be determined by planes of weakness in the limestone. The overlying Niagara beds are highly dolomitic, as are also the Devonian Limestones which surround Lake Manitoba. There is no evidence, however, to show that either the Silurian or the Devonian overlay at any time the Ordovician exposed in this area. Then the two series of limestone - the Upper and Lower Mottled - which differ only in that the light portions of the Upper Mottled are paler and more chalky in character than in the Lower - are separated by beds which are uniformly dolomitised. Late in the course of this investigation it was found that Leonard (Geology of Clayton County: Iowa Geological Survey XVI) had referred to a mottled stone in the Trenton of Iowa which directly underlies the uniformly buff coloured dolomitic limestone of the Galena formation. A typical section in that district is as follows:-

	Section.	Feet.
5.	Dolomitic limestone in heavy ledges, vesicular, coarse, buff coloured, the typical Galena dolomite.	100
4.	Magnesian limestone in beds two and three inches to one foot thick, mottled grey and buff, only partly dolomitised and containing 16% Mg CO <sub>3</sub> : part of the rock is very finegrained, compact and grey coloured, while other portions are	



	Feet
buff and have a rough coarse feel. Contain some cherts in bands and scattered nodules.	60
3. Non magnesian limestone, finegrained, compact, in thin and uneven beds, grey.	85.
2. Dolomitic limestone, blue when fresh but weathering the buff, beds 8 inches to 2 feet.	15
1. St. Peters Sandstone: not exposed.	

An analysis for  $\text{Ca CO}_3$  and  $\text{Mg CO}_3$  was made of the differently coloured limestones in beds No. 4, and the darker stone was found to be more highly dolomitised. The combined thickness of Nos. 4 and 5 was also found to be practically constant, though the individual members varied considerably. In the case where magnesia bearing solutions descend through the rock, one would expect to find the upper beds highly and uniformly dolomitised, while in the lower layers the solution might penetrate only the jointing planes and along the bedding planes, and partial dolomitisation might in this way ensue. The sudden transitions from buff coloured dolomite to irregularly spotted limestones, and the uniformity in character of the mottled rock through considerable thickness, cannot however be easily accounted for in this way. The large fossils which are found in the centre of the darker coloured areas may in many cases have provided easier access for the magnesia bearing waters, and perhaps served as a receptacle

for such waters, which gradually affected the surrounding limestone; but a thoroughly satisfactory explanation of the initial process has yet to be found.

# Indium und Thallium in krystallographischer Beziehung

Eine Untersuchung über Isomorphismus

von

R. C. Wallace

Mit 15 Figuren im Text

Sonderabdruck aus: »Zeitschrift für Krystallographie usw.« XLIX. Band, 5. Heft



Leipzig

Wilhelm Engelmann

1911





# Inhalt des 5. Heftes

	Seite
XXVII. <i>R. C. Wallace</i> , Indium und Thallium in krystallographischer Beziehung. Eine Untersuchung über Isomorphismus. Mit 15 Textfiguren . . . . .	417
XXVIII. <i>J. E. Pogue</i> , mineralogische Mitteilungen. Hierzu Tafel VII, Fig. 1—3.	
1. Calaminkrystalle von Chihuahua, Mexico . . . . .	455
2. Asterismus an regelmäßigen Verwachsungen von Biotit-Phlogopit-Rutil von Ottawa, Canada . . . . .	456
3. Pseudomorphosen von Markasit nach Pyrrhotin vom Teutoburger Wald . . . . .	457
XXIX. <i>H. Ungemach</i> , über den Datolith. Hierzu Tafel VII, Fig. 4—7 . . . . .	459
XXX. <i>V. Dürrfeld</i> , über Rotnickelkies von Riechelsdorf. Mit 1 Textfigur . . . . .	477
XXXI. <i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.</i>	
1. <i>V. Dürrfeld</i> , Rotnickelkieskrystalle von Freiberg i. S. . . . .	480
2. <i>Derselbe</i> , über Heulandit von Oberstein. Mit 1 Textfigur . . . . .	480
XXXII. <i>Auszüge.</i>	
1. <i>F. Cornu</i> , Notizen über einige Mineralvorkommen der Ostalpen . . . . .	482
2. <i>H. Bücking</i> , über ein neues Vorkommen von Herderit . . . . .	482
3. <i>F. von Wolff</i> , Notiz über das Krystallsystem des Hittorfschen Phosphors . . . . .	482
4. <i>F. Cornu</i> , über die mineralogische Zusammensetzung künstlicher Magnesitsteine, insbesondere über ihren Gehalt an Periklas . . . . .	483
5. <i>Z. Weyberg</i> , über das Alumosilicat $K_2 Al_2 Si O_6$ . . . . .	483
6. <i>F. Kolbeck</i> , über ein zweites, altes Freiburger Vorkommen von Argyrodit (Plusinglanz) . . . . .	483
7. <i>Derselbe</i> , das erste deutsche Childrenitvorkommen aus dem Granite des Greifensteins bei Ehrenfriedersdorf im sächsischen Erzgebirge . . . . .	484
8. <i>F. Kolbeck</i> und <i>M. Henglein</i> , über ein neues Vorkommen von Euklas aus dem Pegmatite von Döbschütz bei Görlitz in Schlesien . . . . .	484
9. <i>Dieselben</i> , ein neues Vorkommen von Phenakit von den Zinnerzgängen von Ehrenfriedersdorf im Erzgebirge . . . . .	484
10. <i>M. Henglein</i> , Topas vom Greifenstein, vom Epprechtstein und von Pöberschau . . . . .	484
11. <i>Derselbe</i> , Aragonit von Plauen im Vogtlande . . . . .	485
12. <i>F. Cornu</i> , über den A. v. Lasaulx'schen Versuch, Dichroismus durch Druck (Piezopleochroismus) an den Silberhaloiden betreffend . . . . .	485
13. <i>Z. Weyberg</i> , über das Alumosilicat $K_2 Al_2 Si_2 O_8$ . . . . .	485
14. <i>F. Zirkel</i> , weitere Beiträge zur Kenntnis der Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg bei Bonn . . . . .	486
15. <i>H. Bücking</i> , Euklas im Granit vom Epprechtstein im Fichtelgebirge . . . . .	487
16. <i>A. Johnsen</i> , sekundäre Zwillingslamellen im Zinnstein . . . . .	487
17. <i>Derselbe</i> , über radialstrahlig gruppierte Muscovitkrystalle . . . . .	487
18. <i>E. Taccani</i> , über Taramellit, ein neues Mineral . . . . .	488
19. <i>W. Audenrieth</i> , eine einfache Methode der Bestimmung des Kaliums in Silicaten . . . . .	488
20. <i>K. Dalmer</i> , über die Temperaturen, bei welchen das Wasser der Chlorite und Biotite entweicht . . . . .	489
21. <i>Z. Weyberg</i> , über die Natriumchromsilicate . . . . .	489
22. <i>Derselbe</i> , regelmäßige Verwachsung des Graphits mit Disthen . . . . .	490
23. <i>R. Görgen</i> , über den Skolezit von Suderö . . . . .	490
24. <i>F. Cornu</i> , krystallisiertes Roheisen von Teschen . . . . .	490
25. <i>F. Kolbeck</i> , über ein Vorkommen von Brookit in Trümmern des Freiburger Gneißes . . . . .	491
26. <i>F. Kolbeck</i> und <i>M. Henglein</i> , zwei neue Phenakitvorkommen in Schlesien . . . . .	491
27. <i>J. Königsberger</i> , über einen neuen Apparat zur Erkennung und Messung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen und dessen Verwendung . . . . .	491
28. <i>A. Johnsen</i> , über einige durch ungewöhnliche Axenwinkel ausgezeichnete Glimmer . . . . .	492
29. <i>F. Kolbeck</i> und <i>V. Goldschmidt</i> , Whewellit mit neuen Formen und neuem Zwillingsgesetz . . . . .	493
30. <i>E. Rimann</i> , über Flußspat im Nathrolithphonolith von Aussig in Böhmen . . . . .	493

(Die Fortsetzung des Inhalts befindet sich auf der dritten Seite des Umschlages.)

## XXVII. Indium und Thallium in kristallographischer Beziehung. Eine Untersuchung über Isomorphismus.

Von

R. C. Wallace in Winnipeg, Canada.

(Mit 15 Textfiguren.)

### Einleitung.

Isomorphe Beziehungen zwischen Salzen des Indiums und Thalliums sind, ausgenommen bei Doppelsulfaten<sup>1)</sup>, noch nicht untersucht worden. Die kristallographischen Angaben von Indiumsalzen sind in der Tat bemerkenswerter Weise spärlich. Thiel und Koelsch<sup>2)</sup> beschrieben ein Indiumoxyd — vermutlich  $In_2O_3$  —, das in Oktaëdern kristallisiert und wie  $Fe_3O_4$  spinellähnliche Krystalle bildet. Die Verbindung  $InF_3 \cdot 3H_2O$  kristallisiert nach Thiel<sup>3)</sup> in vierseitigen, wahrscheinlich rhombischen Prismen. Kristallographisch wurde keine ähnliche Verbindung eines anderen dreiwertigen Metalles untersucht und keine Verbindung von der Form  $MF_3 \cdot 3H_2O$ , wobei  $M = Al, Tl, Ga$ , ist bis jetzt isoliert worden. Wyrouboff<sup>4)</sup> untersuchte einige interessante Fälle der Isomorphie von Silicowolframaten der dreiwertigen Metalle, Indium mit eingeschlossen. Groth<sup>5)</sup> interpretiert in der Reihe der Salze  $R_4(W_{12}SiO_{40})_3 \cdot 60H_2O$ , wobei  $R = Al, Fe, Cr, Ga, Bi$ , die von Wyrouboff gelieferten Resultate, welche Isomorphismus für die Salze des  $Al, Fe, Cr, Ga$  andeuten, sowie Ähnlichkeit des Axenwinkels, obgleich beim Wismuthsalz und der Verbindung  $In_4(W_{12}SiO_{40})_3 \cdot 63H_2O$  die Axenverhältnisse bedeutend differieren. Isomorph ist ohne Zweifel die Reihe

1) Proc. Roy. Soc. Edinb. 1902, 24, 3.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1910, 66, 280.

3) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1904, 40, 280.

4) Bull. Soc. fr. min. 1896, 19, 262; 1905, 28, 237. Ausz. diese Zeitschr. 29, 663 und 43, 527.

5) Chem. Kryst. II, 624.

$R_4(W_{12}SiO_{40})_3 \cdot 87H_2O$ , bei der  $R = Al, Cr, Ga$ . In Oktaëdern krystallisieren die Glieder der beiden Reihen  $R_4(Mo_{12}SiO_{40})_3 \cdot 93H_2O$ , wobei  $R = Al, Cr, Fe$  und  $R_4(W_{12}SiO_{40})_3 \cdot 93H_2O$ , wobei  $R = Al, Cr, Fe, Ga, In$ . Neuerdings wurde die Isomorphie des Salzes  $K_3InCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ , das Meyer<sup>1)</sup> zuerst darstellte und Fock<sup>2)</sup> wieder untersuchte, mit  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$  und mit  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$  erkannt; Fock erhielt Mischkrystalle von  $K_3InCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$  und  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ , deren krystallographische Constanten sehr jenen der Componenten gleichen. Pratt<sup>3)</sup> fand die Isomorphie von  $K_3TlBr_6 \cdot H_2O$  mit obigen drei Salzen, sodaß hier der ungewöhnliche Fall vorliegt, daß Salze vom selben chemischen Typus, jedoch mit verschiedener Zahl von Krystallwassermolekülen, isomorph sind. Diesbezüglich bemerkt Groth<sup>4)</sup>: »Die Klarstellung dieser eigentümlichen Verhältnisse kann natürlich nur durch eine erneute vollständige und systematische Untersuchung dieser und aller analoger Verbindungen gewonnen werden«.

Nach den bisherigen krystallographischen Bestimmungen der Indiumsalze erscheinen die isomorphen Beziehungen zwischen Indium und den zahlreichen dreiwertigen Metallen,  $Fe, Cr, Al, Ga$  und  $Tl$  mit eingeschlossen, noch sehr unsicher und deuten auf nicht besonders enge Verwandtschaft innerhalb der Untergruppe  $Ga, In$  und  $Tl$  hin. Es erschien daher wünschenswert, den krystallographischen Charakter entsprechender Salze des Indiums und Thalliums im Besonderen zu vergleichen, besonders darum, weil die Untersuchung über die Doppelsulfate dazu führte, keine isomorphe Beziehung zwischen Indium- und Thalliumverbindungen hervortreten zu lassen. Da die complexen Alkalihalide die besten Resultate versprachen und da die Untersuchung dieser Salze zu gleicher Zeit zur Aufklärung des ungewöhnlichen Falles der oben erwähnten Isomorphie führte, wurde die Untersuchung auf die Chloride und Bromide des Indiums und Thalliums mit  $K, NH_4, Rb, Cs$  und  $Tl$  beschränkt.

In dieser ziemlich merkwürdigen Gruppe schienen, wie bereits erwähnt, die Untersuchungen von Rammelsberg<sup>5)</sup> und Fock (l. c.) über  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ , von Meyer und Groth (l. c.) und von Fock (l. c.) über  $K_3InCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ , von Rammelsberg<sup>5)</sup> über  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$  und von Pratt (l. c.) über  $Rb_3TlBr_6 \cdot H_2O$  Isomorphie anzudeuten. Auch fand Pratt, daß die Salze  $Rb_3TlCl_5 \cdot H_2O$  und  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$  isomorph und in die rhombisch-pyramidale Klasse zu stellen sind. Meyer<sup>6)</sup> stellte ein Indiumsalz dar, dessen

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1869, **150**, 449 (Mess. v. Groth).

2) Diese Zeitschr. 1882, **6**, 471.

3) Amer. Journ. Sc. 1895, (3) **49**, 398. Ausz. diese Zeitschr. **28**, 316.

4) Chem. Kryst. I, 418.

5) Poggendorffs Ann. d. Phys. 1872, **146**, 598.

6) l. c. 437.



Analyse mit der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  übereinstimmt, welches jedoch nicht kristallographisch untersucht wurde.

Es schien also, daß die bisherigen Untersuchungen die Möglichkeit andeuteten, zwei ziemlich lange isomorphe Reihen zu erhalten vom Typus  $R_3\text{MX}_6 \cdot ?\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $R_2\text{XM}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , worin  $R = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$  und vielleicht  $\text{Tl}$ ,  $M = \text{Tl}, \text{In}$  und  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ . In dieser Beziehung könnte sich noch eine andere Reihe vom Typus  $\text{RMX}_4 \cdot ?\text{H}_2\text{O}$  interessant erweisen, zumal wenn  $X = \text{Br}$  oder  $\text{I}$ . Die Salze  $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhielt Nickles<sup>1)</sup>, der sie für rhombisch hielt. Freilich gab er keine kristallographischen Details an. Demgegenüber fand Pratt (l. c.), daß die Salze  $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CsTlBr}_4$  kubisch kristallisieren.

Zur vorliegenden Untersuchung schien es nötig, nochmals die Constanten auch solcher Glieder isomorpher Reihen zu bestimmen, die bereits untersucht worden sind. Denn eine große Zahl der veröffentlichten Angaben waren zu unbestimmt in ihren Einzelheiten, um von ihnen bei einer Untersuchung über Isomorphismus Gebrauch zu machen. Ferner mußten die Verbindungen vom Typus  $R_3\text{MX}_6 \cdot ?\text{H}_2\text{O}$  besonders wegen ihres Krystallwassergehaltes analysiert werden. Wenn die für die Salze gegebenen Formeln richtig wären, so würde das Krystallwasser als feste Lösung im Krystall erscheinen und die Krystallstruktur nicht entscheidend beeinflussen.

### a. Trennungs- und Analysenmethode.

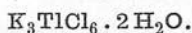
Die Krystalle wurden gewöhnlich nach folgender Methode hergestellt: Thallium- und Indiumoxyd wurden in etwas mehr als der erforderlichen Menge  $\text{HCl}$  oder  $\text{HBr}$  aufgelöst und die Alkalien in Mengen zugefügt, wie die Formel es verlangt. Durch Verdunsten wurde das Salz zur Krystallisation gebracht. Dies geschah entweder bei Zimmertemperatur oder durch allmähliche Abkühlung in einem Krystallisationsapparat. Da das gewünschte Salz bei der Krystallisation mit einer Lösung im Gleichgewicht sein konnte, die in ihrer Zusammensetzung von der des Bodenkörpers bedeutend verschieden war, mußte die Concentration der Lösung so lange geändert werden, bis das gewünschte Salz auskrystallisierte. Bei der Auflösung von Thalliumoxydul in Halogenwasserstoffsäure bildet sich aus Thalloionen unlösliches Thalliummonochlorid; infolgedessen begegnete ich hier den Schwierigkeiten, welche die Untersuchungen von Thallsulfaten darbieten wegen der immerwährenden Reduction der Thalli- zu Thalloionen. Praktisch kann kein Thalloion in Lösung bleiben, so lange ein Überschuß an Säure vorhanden ist. Daher wird die Hydrolyse durch überschüssige Säure verhindert; die Lösungen von Indiumsalzen konnten nur durch starkes Ansäuern während der Krystallisation frei von Hydroxyden gehalten werden.

1) Compt. rend. 1864, 58, 537.

Das Filtrat der Hydroxyde wurde mit Salpetersäure angesäuert, das Halogen gefällt und als Silberhalogenid bestimmt. Die Bestimmung des Broms geschah mit überschüssigem Silbernitrat und Kochen. Nachdem das überschüssige Reagens entfernt und mit Schwefelsäure bis zur Trockne eingedampft war, bestimmte ich das Alkalimetall als Sulfat.

## b. Einzelangaben über die verschiedenen Salze.

### 1. Die Reihe $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$ .



Dieses Salz kristallisiert in zwei verschiedenen Formen gleich gut. Eine derselben hat Fock<sup>1)</sup> bereits beschrieben. Die Krystalle sind entweder nach der  $c$ -Axe (Fig. 1) verlängert, die Flächen des Prismas  $\{110\}$  gut

Fig. 1.

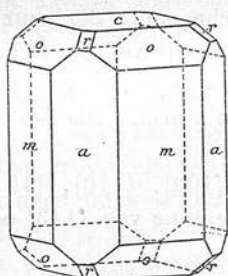
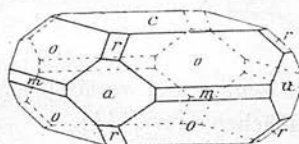


Fig. 2.



entwickelt, oder im anderen Fall, den Fock nicht beobachtete (Fig. 2), tafelförmig nach  $\{001\}$  und die Flächen von  $\{110\}$  auf sehr schmale Streifen reduziert.  $\{101\}$  ist in beiden Fällen klein, jedoch bei allen untersuchten Krystallen vorhanden.  $\{111\}$  ist gut entwickelt und gibt besonders gute Reflexe. Die Krystalle gehören der ditetragonal-bipyramidalen Klasse an.

Axenverhältnis:  $a : c = 1 : 0,7944$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechn.:	Diff.:	Fock:	Rammelsberg:
$(001) : (111)$	56	$48^\circ 9' - 48^\circ 27'$	$48^\circ 19'$	—	—	$48^\circ 13'$	$48^\circ 30'$
$(001) : (101)$	48	$38^\circ 15' - 38^\circ 36'$	$38^\circ 27'$	$38^\circ 27'$	$0'$	—	—
$(111) : (1\bar{1}1)$	48	$63^\circ 29' - 63^\circ 54'$	$63^\circ 42'$	$63^\circ 45'$	$3'$	$63^\circ 38'$	—

Vorhandene Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $o\{111\}$ .

Spec. Gewicht = 2,859 bei  $20^\circ C$ .

Spaltbarkeit undeutlich parallel  $\{100\}$ . Doppelbrechung sehr schwach. Die Brechungsindices dieses und anderer Thalliumsalze sind so hoch, daß man keine geeignete Flüssigkeit mit hinreichend starkem Brechungsvermögen finden kann, die zur Messung der Doppelbrechung nach der Methode

1) Diese Zeitschr. 1882, 6, 171.

Die Analyse der Krystalle wurde wie folgt ausgeführt. Das Salz wurde sorgfältig zerrieben und getrocknet, dann allmählich in einem Trockenofen erhitzt. Bei aller Vorsicht wurde, um Überhitzen und darauffolgende Verwitterung zu vermeiden, von Zeit zu Zeit gewogen. Das Krystallwasser wurde bestimmt, nachdem das Gewicht constant blieb. Das Salz wurde in Wasser gelöst und das Thallium- oder Indiumoxyd durch Ammoniak gefällt. Meyer<sup>1)</sup> fand, daß mit Silbernitrat nur  $\frac{2}{3}$  des Chlors vom Thalliumtrichlorid in stark salpetersaurer Lösung niederfallen, eine Tatsache, die auf die Bildung eines complexen Ions hindeutet. Darum muß Thallium oder Indium aus der Lösung entfernt werden, ehe die Halogene bestimmt werden können. Indium wurde als  $In_2O_3$  bestimmt, wobei vorsichtig eine Sublimation der Hydroxyde verhindert wurde. Thiel und Koelsch<sup>2)</sup> untersuchten diese Bestimmungsmethode des Indiums und fanden bei einer Temperatur von 850° C. keinen Gewichtsverlust durch Sublimation. Dagegen war die Sublimation bei 1000° C. bedeutend.  $In(OH)_3$  verwandelt sich bei 850° bereits in  $In_2O_3$ , wofern nicht die Lösung einen großen Überschuß von  $(NH_4)NO_3$  enthält. Wenn jedoch  $(NH_4)NO_3$  im Überschuß in der Lösung war, dann bleibt etwas  $NO$  vom Oxyd absorbiert bei 850° zurück. So war der zur Fällung des Hydroxyds verwendete Betrag an Ammoniak das wirkliche Minimum, das hinreichend war, eine vollständige Fällung zu verbürgen, denn Indiumhydroxyd geht bei Anwesenheit von viel Ammoniak in ziemlich bedeutender Menge in colloidalen Zustand über. Wegen der  $NO$ -Absorption durch  $In_2O_3$  konnte mit geringer Wahrscheinlichkeit ein Fehler entstehen; jedoch wurde das Hydroxyd auf 900° erhitzt, um zurückgehaltenes Gas sicher zu entfernen. Eine Sublimation konnte bei dieser Temperatur nicht nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung des Thalliums wurde das gefällte Thalliumhydroxyd wieder in Schwefelsäure gelöst und zu Thalliumhydroxydul reducirt durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung des Hydroxyds. Diese wurde dann zur Trockne verdampft, um die letzte Spur des Schwefeldioxydes zu entfernen. Die Bestimmung des Thalliums geschah nach der Brommethode<sup>3)</sup>. Da Schwefeldioxyd in der Lösung das Bromat reducieren und zu einem zu hohen Betrag für Thallium führen würde, so war zuerst die vollständige Entfernung dieses Gases von wesentlicher Bedeutung. Obgleich die Brommethode einige ziemlich schwierige Processe erforderte, war sie im Ganzen zuverlässiger als die Wasserstoffsuperoxydmethode<sup>4)</sup>, da bei derselben etwas Thalliumhydroxydul in Rechnung kam, das durch Reduction während der Fällung des Hydroxydes entstand.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, **24**, 321.

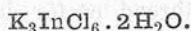
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1910, **66**, 280.

3) Marshall, Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, **19**, II.

4) Marshall und Wallace, St. Andrews Un. Publ. Anniversary Celebration 1911.

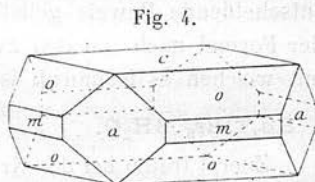


Große Vorsicht mußte beim Erhitzen dieses Salzes geübt werden. Über 450° C. fand Dissociation statt, was sich durch beständige Gewichtsabnahme kundgab. Das Erhitzen wurde bei einer Temperatur wenig unter 450° C. bis zur praktischen Gewichtskonstanz fortgesetzt. So wurde mutmaßlich das ganze Krystallwasser frei gemacht. Das Ammoniumsalz krystallisiert gleich dem Kaliumsalz mit zwei Molekülen Wasser.



Meyer<sup>1)</sup> erhielt dieses Salz, Groth untersuchte es kristallographisch. Fock<sup>2)</sup> untersuchte das Salz wieder und Meyer und Fock gaben dem Salz die Formel  $K_3InCl_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ .

Das Salz ist in Wasser sehr löslich und bildet kleine, schwach gelbliche Krystalle. Aus Lösungen, die  $KCl$  und  $InCl_3$  im Verhältnis 3:4 enthalten, wurde  $KCl$  gefällt durch Verdampfen im Trockenschrank, bis nur sehr wenig Lösung übrigblieb. Die Fällung des complexen Salzes fand dann statt in einer Lösung, in der die Concentration des Indiumions sehr groß war. Die Krystalle waren entweder tafelförmig nach {001} (Fig. 4), oder nach der  $c$ -Axe verlängert und zeigten große Flächen von {111}. Nur einer von allen untersuchten Krystallen zeigte die Form {101}, die überdies sehr schlecht entwickelt war. Die Flächen von {100} waren besser ausgebildet als diejenigen von {110}; sie zeigten sehr gute Reflexe. Die Krystalle besitzen die Symmetrie der ditetragonal-bipyramidalen Klasse.



Axenverhältnis:  $a:c = 1:0,8173$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechn.:	Diff.:	Fock:	Groth:
(004):(111)	47	48° 55' — 49° 25' *	49° 8'	—	—	49° 44'	49° 43'
(111):(111)	46	64 15 — 64 52	64 40	64° 40' 0'	0'	64 47	—
(004):(101)	4	—	39 45	39 45	0	—	—

Vorhandene Formen: {100}, {110}, {001}, {111}; {101} an einem Krystall.

Spec. Gewicht = 2,483 bei 20° C.

Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

	$H_2O$	$K$	$In$	$Cl$
	6,87%	25,00%	23,26%	43,92%
Theoretisch für $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$	7,50	24,40	23,87	44,24
„ „ $K_3InCl_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	5,74	24,86	24,04	45,25

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1869, 150, 449.

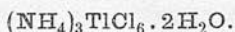
2) Diese Zeitschr. 1882, 6, 174.

der totalen Reflexion geeignet wäre. Darum konnte kein Brechungsindex bestimmt werden.

Die Resultate der Krystallwasserbestimmungen sind:

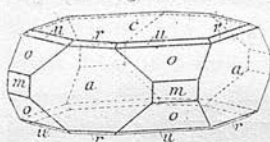
	Mittel der Analysen:	$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	$K_3TiCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$
$H_2O$	6,43 %	6,31 %	4,82 %

Dieses Salz krystallisiert ohne Zweifel mit zwei Molekülen Krystallwasser.



Dieses Salz krystallisiert tafelförmig nach {001} (Fig. 3). Die großen, gut ausgebildeten Krystalle zeigten nie Neigung zu prismatischer Ausbildung nach der  $c$ -Axe. Die Flächen von {100} sind gut entwickelt, während diejenigen von {110} klein sind. {111} war immer vorhanden und {113} trat mit kleinen Flächen auf, die ganz gute Reflexe gaben. Eine schwache Andeutung beobachtete ich auch von {103}, jedoch waren die Reflexe nicht scharf genug, um verlässige Messung zu geben. Die besten Reflexe gaben die Flächen von {111}.

Fig. 3.



Rammelsberg<sup>1)</sup> erwähnt die Formen {100}, {110}, {101}, {111}, {001}, aber er fand augenscheinlich keine Andeutung von {113} oder {103}. Das Salz krystallisiert ditetragonal-bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a:c = 4:0,8097$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:	Rammelsberg:
(001):(111)	43	48° 37'—49° 3'	*48° 52'	—	—	48° 22'
(001):(101)	17	38 44—39 11	39 6	39° 0'	6'	38 40
(111):(111)	34	64 12—64 33	64 22	64 22	0	64 2
(001):(113)	5	20 29—21 29	21 9	20 54	15	—

Vorhandene Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $u\{113\}$ , mit Andeutung von {103}.

Spaltbarkeit sehr unvollkommen parallel {100}.

Spec. Gewicht = 2,389 bei 20° C.

Diese krystallographischen Werte unterscheiden sich ziemlich stark von denen, welche Rammelsberg angibt. Letzterer gab keine Details über seine Messungen an, die etwa vor 30 Jahren gemacht worden sind und infolgedessen auf jeden Fall jetzt revidiert werden müssen.

Die Bestimmungen des Krystallwassers führten zu folgenden Resultaten:

	Mittel:	$(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	$(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$
$H_2O$	7,15 %	7,11 %	5,43 %

1) Poggendorffs Ann. d. Phys. 1872, 146, 598.

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:	Pratt:
(001):(111)	10	48° 44'—48° 48'	48° 46'	48° 40'	6'	48° 53'
(110):(101)	28	63 26—63 47	63 40	63 40	0	—
(111):(011)	6	79 20—79 54	79 36	79 30	6	—

Vorhandene Formen: {100}, {110}, {001}, {101}, {111}.

Spec. Gewicht = 4,077 bei 20° C.

Resultat der Analysen:

	<i>Rb</i>	<i>Tl</i>	<i>Br</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>
	23,69%	20,46%	48,85%	3,60%
Theoretisch für $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$	26,25	20,90	49,15	3,69
» » $Rb_3TlBr_6 \cdot H_2O$	26,76	21,30	50,06	4,88

Aus der Analyse sieht man, daß das Salz mit  $2H_2O$  krystallisiert. Alles Krystallwasser entweicht bei 120° C. und es ist ziemlich schwer, den niederen Wert für das Krystallwasser, wie Pratt ihn erhielt, zu erklären.

#### $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$ .

Als Bodenkörper tritt in einer Lösung, die  $KBr$  und  $InBr_3$  im Verhältnis 3:4 enthält,  $KBr$  solange auf, bis die Lösung fast vollständig verdampft ist. Dann beginnen sehr kleine rötlichbraune Krystalle sich auszuscheiden. Obgleich durch Änderung der Concentration der Lösung günstigere Bedingungen zur Krystallisation des Salzes erzielt werden, scheidet es sich immer als sehr feines Pulver aus und gute Krystalle konnten nicht isoliert werden. Die Messung der Winkel am Goniometer zeigte, daß die Krystalle isomorph mit den bereits beschriebenen Verbindungen sind. Dieses Salz verwittert jedoch so schnell an der Luft, daß eine genaue Messung unmöglich ist. Das spezifische Gewicht des Krystallpulvers ergab sich bei der unter diesen Umständen möglichen Genauigkeit zu 3,140 (gemessen bei 20° C.).

Die Analyse ergab die Resultate:

	<i>K</i>	<i>In</i>	<i>Br</i>
	46,89	45,24	63,97
Theoretisch:	45,90	45,56	65,00

Wegen der leichten Verwitterbarkeit bestimmte ich den Krystallwassergehalt nicht. Jedoch ist das Salz ohne Zweifel isomorph mit den Verbindungen vom Typus  $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$ . Deshalb rechtfertigt sich auch die Annahme, daß die Krystalle zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Bei meiner Untersuchung fand ich kein anderes Salz, das mit den bereits beschriebenen isomorph wäre. Die einzigen Verbindungen der Reihe  $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$ , wobei  $R = K, (NH_4), Rb, Cs, Tl$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $M = In, Tl$ , die mit ihren Lösungen unter gewöhnlichen Temperatur- und Druck-



Mit Ausnahme des Wertes für Kalium, der notwendigerweise der Analysenmethode zufolge weniger zuverlässig ist als die anderen Werte, sprechen die gefundenen Werte entschieden zugunsten der Formel  $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$ .

Da bei Temperaturen zwischen  $150^\circ$  und  $200^\circ$  C. eine Dissociation nicht möglich ist, so würden für das Salz  $K_3InCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$  die für das Krystallwasser erhaltenen Werte wider alle Regel hoch sein. Fock prüfte besonders die Richtigkeit der Formel  $K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$ , während er für das Indiumsalz folgende Analyse erhielt:

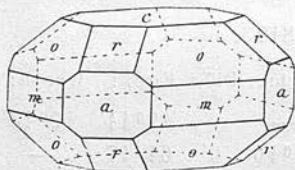
	$H_2O$	Cl	In
	5,52	45,25	23,23
Theoretisch:	5,74	45,25	24,04

Das Salz ist wahrscheinlich nicht genügend erhitzt worden, um die letzten Spuren des Krystallwassers zu vertreiben, das bei einer bedeutend über  $150^\circ$  liegenden Temperatur entweicht. Auf alle Fälle scheint der entscheidende Beweis geliefert zu sein, daß das Salz  $2H_2O$  enthält, also der Formel nach mit den zwei bereits beschriebenen Salzen übereinstimmt, mit welchen es isomorph ist.

#### $Rb_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$ .

Zuerst treten bei der Krystallisation in einer Lösung, die  $RbBr$  und  $TiBr_3$  im Verhältnis enthält, wie obige Formel angibt, kubische Krystalle von der Zusammensetzung  $RbTiBr_4 \cdot H_2O$  auf. Bei weiterer Krystallausscheidung werden diese ersetzt durch tetragonale Krystalle

Fig. 5.



von der Zusammensetzung  $Rb_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$ . Dieses Salz bildet honiggelbe, nach  $\{001\}$  entwickelte Krystalle, die aber nicht so ausgesprochen tafelförmig wie die Krystalle des Salzes  $(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$  sind (Fig. 5). Die Flächen von  $\{111\}$  und  $\{101\}$  sind gut entwickelt und  $\{110\}$  tritt mit ziemlich breiten

Flächen auf. Die Reflexe sind sehr gut.

Pratt<sup>1)</sup> beschrieb dieses Salz als tetragonal, jedoch nur mit einem Molekül Krystallwasser; die Resultate seiner Untersuchung folgen. Ich habe die Krystalle in die ditetragonal-bipyramidale Klasse gestellt.

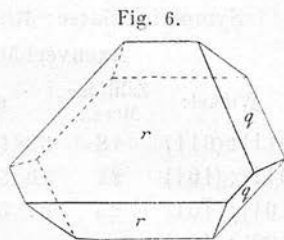
Axenverhältnis:  $a : c = 1 : 0,8038$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:	Pratt:
$(111) : (101)$	44	$31^\circ 57' - 32^\circ 15'$	$32^\circ 4'$	—	—	$32^\circ 8\frac{1}{2}'$
$(101) : (001)$	42	$38\ 46 - 38\ 56$	$38\ 53$	$38^\circ 48'$	$5'$	$38\ 54\frac{1}{2}$

1) Am. Journ. Sc. 1895, 49, 398. Ausz. diese Zeitschr. 28, 316.

aus. Bei weiterer Verdunstung verschwinden diese und werden durch große gut ausgebildete Krystalle von  $Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$  ersetzt. Diese Krystalle sind sehr verzerrt und immer tafelförmig nach  $\{101\}$ , deren Flächen sehr gut entwickelt sind.

Als Randflächen der von einem Flächenpaar von  $\{101\}$  gebildeten Tafel erscheinen das andere Flächenpaar von  $\{101\}$  und die vier Flächen von  $\{011\}$ . Würden die Krystalle nicht so ausgesprochen tafeligen Charakter zeigen, so gliche die Combination von  $\{101\}$  mit  $\{011\}$  sehr wohl einem Oktaëder. Den charakteristischen Habitus der Krystalle, eine dreieckige Platte mit abgestumpften Ecken, zeigt Fig. 6.  $\{100\}$  tritt selten auf und wenn vorhanden, bildet die Form ganz schmale Streifen. Die Reflexe sind gut.



Die Winkelmessungen von Pratt sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a:b:c = 0,9770:1:4,4388$ .

Winkel:	Zahl der Mess:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:	Pratt:
$(011):(01\bar{1})$	44	$69^{\circ}34' - 69^{\circ}44'$	$*69^{\circ}36'$	—	—	$69^{\circ}36'$
$(011):(101)$	52	$70\ 55 - 71\ 35$	$*71\ 48$	—	—	$71\ 24\frac{1}{2}$
$(101):(\bar{1}01)$	42	$67\ 58 - 68\ 40$	$68\ 20$	$68^{\circ}22'$	$2'$	$68\ 7\frac{1}{2}$
$(100):(120)$	—	—	—	$62\ 54$	—	$62\ 52\frac{1}{2}$
$(011):(120)$	—	—	—	$43\ 2$	—	$43\ 49$

Vorhandene Formen:  $q\{011\}$ ,  $r\{101\}$ ;  $a\{100\}$  tritt selten auf und ist sehr schlecht entwickelt;  $\{120\}$  wurde nicht gefunden, während sie Pratt beobachtete.

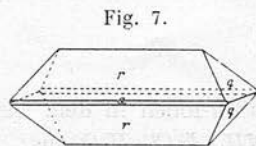
Spec. Gewicht = 3,513 bei  $20^{\circ} C$ .

Dieses Salz wurde nicht analysiert, weil seine Identität außer Frage stand und Pratt Analysen in hinreichender Zahl bereits gemacht hatte, um seine Formel aufstellen zu können.

$C_2TiCl_5 \cdot H_2O$ .

Die Lösung enthält  $CsCl$  und  $TiCl_3$  im Verhältnis 2:4. Beim Verdunsten krystallisierten große hexagonale Tafeln aus von der Zusammensetzung  $Cs_3Ti_2Cl_9$ . Diese machten allmählich den Prismen von  $Cs_2TiCl_5 \cdot H_2O$  Platz. Dieses Salz ist in Wasser beinahe unlöslich und bildete häufig 5–6 mm lange Krystalle.

Größere Krystalle waren opak. Sie zeigten, verlängert nach der  $b$ -Axe, wohlentwickelte Flächen von  $\{101\}$  (Fig. 7). Verhältnismäßig schmal sind



verhältnissen im Gleichgewicht sind, sind, 1.  $H_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$ , 2.  $(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$ , 3.  $Rb_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$ , 4.  $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$  und 5.  $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$ . Obwohl  $Rb_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$  isoliert werden konnte, ist es ziemlich merkwürdig, daß weder die Salze  $K_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$  und  $(NH_4)_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$ , noch  $Cs_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$  aus ihren Lösungen erhalten werden konnten. Obgleich in einer Reihe von Salzen mit verschiedener Löslichkeit die Größe der Stabilität — hauptsächlich von der verschiedenen Löslichkeit der verschiedenen ausfallenden Salze abhängig — in der Regel in bestimmter Beziehung zur Größe der Atomgewichte zu stehen scheint, so gibt es auffälliger Weise bestimmte Ausnahmefälle.

## 2. Die Reihe $R_2MX_5 \cdot H_2O$ .

Über zwei zu dieser Reihe gehörige Salze,  $Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$  und  $Cs_2TiCl_5 \cdot H_2O$ , berichtete bereits Pratt (loc. cit.). Das isomorphe Salz  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$  untersuchte Johnson<sup>1)</sup>. Die Untersuchung dieser Reihe lehrte, daß die Krystalle besser anders gestellt werden, als Pratt und Johnson annahmen, und zwar aus folgendem Grunde. Die Salze der isomorphen Reihe krystallisieren rhombisch bipyramidal mit ziemlich tetragonalem Habitus; die relativen Werte der beiden ähnlichen Krystallaxen für das Salz  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$  sind nämlich: 0,9844:1; die dritte Axe, die sich von diesen beiden deutlich unterscheidet, müßte dann, wenn nicht irgend ein bindender Einwand vorhanden wäre, zur *c*-Axe und die zwei genannten Axen zur *a*- bzw. zur *b*-Axe genommen werden. Nun zeigte sich bei der Untersuchung des Salzes  $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ , daß praktisch jeder Krystall ein Zwilling war nach der Fläche des primären Prismas, die zwischen den fast gleich langen Axen liegt. So erschien der Zwillingskrystall durch eine Drehung um fast 90° um die Axe parallel zur Prismenfläche pseudotetragonal. Darum ist diese Prismenfläche (110), und die kürzere der beiden fast gleich langen Axen die Axe *a*. Dieses Prisma nahm man früher als {401}. Die neue Stellung des Krystalls bedeutet einfach einen Austausch der *b*- und *c*-Axen; die *a*-Axe behält ihre alte Stellung. Mit anderen Worten bedeutet der Wechsel eine Drehung des Krystalls um 90° um die *a*-Axe. Bei den verschiedenen Krystallen der Reihe zeigt sich eine deutliche Spaltbarkeit parallel (011). Dieses Symbol ist für beide Stellungen der Krystalle gleich. Der Spaltbarkeit zufolge gibt es keinen ausschlaggebenden Grund, warum durch eine Stellung des Krystalls sein ausgesprochen pseudotetragonaler Charakter verborgen und nicht vielmehr hervorgehoben werden sollte.

### $Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$ .

Aus der Lösung, die die Chloride  $RbCl$  und  $TiCl_3$  im Verhältnis 2:1 enthält, scheiden sich zuerst dünne Flocken von  $Rb_3TiCl_6 \cdot H_2O$  (monoklin)

1) N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, 2, 97. Ausz. diese Zeitschr. 41, 525.



mit dem Verhältnis von  $NH_4 : In = 2 : 4$  immer die Flächen von  $\{100\}$  vor. Solche Krystalle waren entweder nach der  $c$ -Achse verlängert und zeigten dann ziemlich große Flächen von  $\{120\}$ ; oder sie waren tafelförmig nach  $\{100\}$  (Fig. 9);  $\{101\}$  war immer gut vorhanden. Die Krystalle besitzen schwach gelbliche Farbe und besonders deutliche Spaltbarkeit nach  $\{011\}$ .

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a : b : c = 0,9668 : 4 : 4,4005$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
(101): $\bar{1}$ 01	22	69° 6'—69° 18'	*69° 13'	—	—
(101): (120)	36	67 40—68 5	*67 47	—	—
(120): $\bar{1}$ 20	46	54 4—55 2	54 38	54° 42'	4'
(011): (01 $\bar{1}$ )	20	70 44—71 0	70 49	71 2	13
(120): (011)	24	43 8—43 48	43 33	43 42	9
(101): (011)	46	70 10—71 4	70 43	70 43	0

Formen, die an beiden Typen vorhanden sind:  $r\{101\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $a\{100\}$ .

Spec. Gewicht = 2,284 bei 20° C.

Die Krystalle geben ihr Krystallwasser beim Erhitzen sehr langsam ab. Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

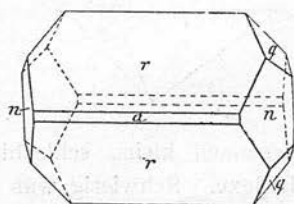
	In	Cl	H <sub>2</sub> O
	32,70	49,63	5,30
Theoretisch:	33,49	51,21	5,20

### $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ .

Dieses Salz scheidet sich in gut ausgebildeten Krystallen aus einer Lösung aus, die  $RbCl$  und  $InCl_3$  im Verhältnis von 2 : 4 enthält, und ist ziemlich unlöslich. In ihrem Habitus sind die Krystalle mehr oder weniger tafelförmig nach  $\{101\}$  und gewöhnlich nach der  $b$ -Achse verlängert;  $\{101\}$  bildet große,  $\{120\}$  ziemlich gut entwickelte Flächen; klein sind  $\{011\}$  und  $\{100\}$ .

Den allgemeinen Habitus zeigt Fig. 10. Alle Reflexe sind gut mit Ausnahme der von  $\{101\}$ , deren Flächen zahlreiche Reflexe mit großen Abständen gibt. Alle Krystalle sind Zwillinge nach  $\{110\}$ . Die beiden Individuen des Durchdringungszwilling bilden miteinander einen Winkel von 88° 22'. Von oben gesehen gleicht der Durchdringungszwilling dem sogenannten eisernen Kreuz der Pyrite, indem die Flächen von  $\{120\}$  des zweiten Krystalls aus den großen Flächen von  $\{101\}$  des ersten herauspringen.

Fig. 10.



die Endflächen; sie geben gute Reflexe. Jedoch sind die Flächen von  $\{101\}$  ziemlich gestreift.  $\{100\}$  tritt mit schmalen und schlecht entwickelten Flächen auf.  $\{120\}$  konnte an keinem der untersuchten Krystalle gefunden werden.

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a:b:c = 0,9690:4:1,4324$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:	Pratt:
$(011):(01\bar{1})$	18	$69^{\circ}17' - 70^{\circ}9'$	$*69^{\circ}51'$	—	—	$70^{\circ}0'$
$(011):(101)$	24	$70\ 54 - 71\ 30$	$*71\ 17$	—	—	$71\ 15$
$(101):(\bar{1}01)$	23	$67\ 59 - 68\ 38$	$68\ 9$	$68^{\circ}10'$	$4'$	$68\ 22$
$(100):(120)$	—	—	—	$62\ 42$	—	$62\ 51$
$(011):(120)$	—	—	—	$43\ 44$	—	$43\ 9$

Spec. Gewicht = 3,879 bei  $20^{\circ}\text{C}$ .

Vorhandene Formen:  $q\{011\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $a\{100\}$ .

Außerdem fand Pratt die Form  $\{120\}$  an einigen der von ihm untersuchten Krystallen.

Für dieses Salz schien wie für das vorhergehende eine quantitative Analyse nicht notwendig.

$(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Beim Verdunsten einer Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{InCl}_3$  erhielt Meyer dieses Salz, als er versuchte, eine dem Salze  $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ähnliche Verbindung zu isolieren. Er erwähnte, daß die Krystalle sich der Form nach von denen des Kaliumsalzes unterschieden. Vermutlich führte Meyer keine eingehende Untersuchung aus.

Der Habitus der Krystalle scheint mit der Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung zu variieren. Aus einer Lösung, welche  $\text{NH}_4$ -Ionen

Fig. 8.

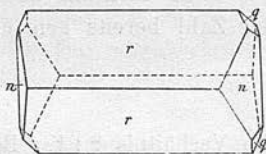
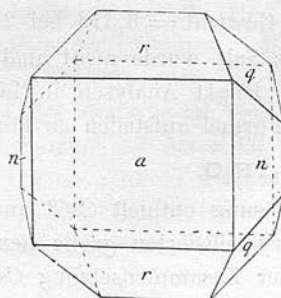


Fig. 9.



zu  $\text{In}$ -Ionen in dem Verhältnis  $3:4$  enthielt, schieden sich Krystalle von  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus. Sie waren nach  $b$  verlängert, zeigten gut entwickelte Flächen von  $\{101\}$ , ziemlich gute Flächen von  $\{120\}$  und kleine Flächen von  $\{011\}$  (Fig. 8). Dagegen herrschten an den Krystallen aus Lösungen

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a : b : c = 0,9725 : 4 : 4,4085$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
(101) : (10 $\bar{1}$ )	27	68° 49' — 69° 37'	*69° 45'	—	—
(120) : (1 $\bar{2}$ 0)	63	53 59 — 54 45	*54 25	—	—
(011) : (0 $\bar{1}$ 1)	46	70 26 — 71 8	70 47	70° 45'	2'
(120) : (011)	44	43 46 — 43 53	43 32	43 34	1
(101) : (120)	8	67 43 — 68 4	67 46	67 54	8
(101) : (011)	44	70 34 — 71 44	70 50	70 48	2

Vorhandene Formen:  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $q\{011\}$ ; Zwillingsbildung nach  $\{110\}$ .

Spec. Gewicht = 3,087 bei 20° C.

Die Analysen mit sorgfältig getrocknetem Pulver ergaben folgende Resultate:

	Rb	In	Cl	H <sub>2</sub> O
	35,01	23,92	35,32	4,46
Theoretisch:	35,52	23,86	36,87	2,75

Die Werte für Chlor und Wasser sind beide zu niedrig. Dieses Salz hält das Krystallwasser fest und gibt es selbst bei 200° nicht ganz ab. Die für diese Reihe isomorpher Salze verwandte Analysenmethode gab aus einem nicht ganz aufgeklärten Grunde immer zu kleine Werte für die Halogene.

$\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Krystalle dieses Salzes bildeten sich aus einer Lösung, die  $\text{CsCl}$  und  $\text{InCl}_3$  im Verhältnis 2 : 4 enthielt, beim Verdunsten in Zimmertemperatur.

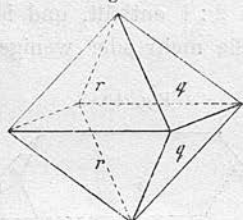
Ihre einfache Ausbildung kam durch die gewöhnlich gleiche Entwicklung von  $\{101\}$  und  $\{011\}$  zustande (Fig. 11). So zeigten die Krystalle nach  $\{111\}$  entwickelten kubischen Habitus. Gelegentlich trat tafelige Entwicklung nach  $\{101\}$  auf. Nur an einem einzigen Krystall wurde  $\{100\}$  gefunden. Zwillinge beobachtete ich nicht.

Die farblosen Krystalle waren verhältnismäßig schwer löslich in Wasser. Sie waren im allgemeinen klein, schlecht ausgebildet und gaben zahlreiche, undeutliche Reflexe. Schwierig war es, aus den verschiedenen Krystallisationen, die sich bildeten, eine genügend große Zahl leidlich gut meßbarer Krystalle zu isolieren. Auch waren diese Krystalle, wie ersichtlich, ärmer an Flächen als diejenigen irgend eines anderen Gliedes dieser Reihe.

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a : b : c = 0,9844 : 4 : 4,4033$ .

Fig. 11.





Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
(011):(01 $\bar{1}$ )	44	70° 43' — 71° 42'	*70° 57'	—	—
(101):(011)	30	70 20 — 70 44	*70 32	—	—
(101):(10 $\bar{1}$ )	5	69 44 — 70 0	69 56	70° 5'	44'

Vorhandene Formen:  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ;  $a\{100\}$  an einem Krystall.  
Spec. Gewicht = 3,350 bei 20° C.

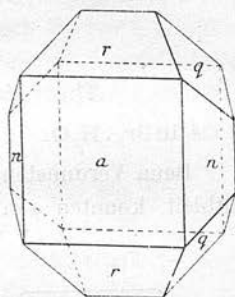
Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

	Cs	In	Cl	H <sub>2</sub> O
	45,62	20,43	30,09	3,27
Theoretisch:	46,13	19,94	30,80	3,13

### (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>InBr<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O.

Ein bräunliches, in Wasser sehr lösliches und feinkrystallisiertes Krystallpulver bildete sich aus einer Lösung, die NH<sub>4</sub>Br und InBr<sub>3</sub> im Verhältnis 2 : 4 enthielt. Die sehr zerfließlichen Krystalle konnten nicht genau gemessen werden. Fig. 42 zeigt den Habitus dieser Krystalle. Nach der  $c$ -Axe verlängert, sind die Krystalle etwas tafelförmig nach der gut entwickelten Fläche  $a\{100\}$ . Sie zeigen ziemlich große Flächen von  $n\{120\}$ ,  $r\{101\}$  und  $q\{011\}$ . Das spec. Gewicht ergab sich zu 3,467 bei 20° C.

Fig. 42.



Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

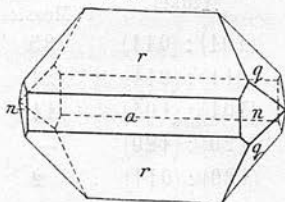
	In	Br	H <sub>2</sub> O
	49,70	70,11	5,92
Theoretisch:	49,73	70,30	6,48

Nach viertägigem Stehen der Krystalle in der Lösung wurden sie opak. Die Stabilität des Salzes scheint von den geringsten Temperaturänderungen beeinflusst zu sein, sobald das Salz bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit Lösung in Berührung steht.

### Rb<sub>2</sub>InBr<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O.

Krystalle dieses Salzes bilden sich bei Zimmertemperatur aus einer Lösung, die RbBr und InBr<sub>3</sub> im Verhältnis von 4 : 4 oder 2 : 1 enthält. Die farblosen Krystalle sind ziemlich unlöslich und häufig ziemlich trübe. Sie sind gewöhnlich nach  $b$  verlängert und zeigen breit  $\{100\}$ , große Flächen von  $\{101\}$  und ziemlich klein  $\{120\}$  und  $\{011\}$  (Fig. 43).

Fig. 43.



Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

	Cs	In	Br	H <sub>2</sub> O
	32,80	44,45	49,42	2,47
Theoretisch:	33,30	44,38	50,07	3,26

### 3. Die Reihe $RMX_4 \cdot xH_2O$ .

Da jedes Glied dieser Reihe kubisch krystallisiert, ist dieselbe für die vorliegende Untersuchung verhältnismäßig unwichtig. Die Änderung in der Krystallstructur beim Ersatz eines Elementes durch ein anderes konnte nicht festgestellt werden wegen der Unmöglichkeit der Bestimmung des spec. Gewichtes für das Thalliumsalz. Darum stellte ich auch keine eingehende Untersuchung der Salze dieser Reihe an.

Nickles<sup>1)</sup> gab an, daß die beiden Salze  $KTiBr_4 \cdot 2H_2O$  und  $NH_4TiBr_4 \cdot 2H_2O$  isomorph seien und rhombisch krystallisieren. Auch Meyer<sup>2)</sup> erwähnt das erste Salz mit rhombischer Krystallform. Nach Pratt<sup>3)</sup> krystallisieren  $RbTiBr_4 \cdot H_2O$  und  $CsTiBr_4 \cdot H_2O$  in Würfeln. Alle diese Salze konnten bei der vorliegenden Untersuchung erhalten werden, nur stellte ich für  $KTiBr_4 \cdot 2H_2O$  und  $NH_4TiBr_4 \cdot 2H_2O$  das kubische, nicht das rhombische System fest. Die Krystalle waren tafelförmig, indem sie nur die Flächen von  $\{100\}$  zeigten, mit Einsenkungen in Form umgekehrter rectangulärer Pyramiden. Unter dem Polarisationsmikroskop erschienen die Krystalle in allen Richtungen vollständig isotrop.

Entsprechende Indiumbromide konnte ich nicht erhalten, wie denn auch kein Thallium- oder Indiumchlorid dieses allgemeinen Typus isolierbar war. Schöne gelblichbraune Krystalle mit starkem Glanz bildeten sich aus Lösungen, die  $KBr$  und  $TlBr_3$  im Verhältnis 3 : 1 enthielten und aus denen sich vorher kubische Krystalle von  $KTiBr_4 \cdot 2H_2O$  abgeschieden hatten. Obgleich sie nicht in die obige Reihe  $RMX_4 \cdot xH_2O$  gehören, mögen sie hier behandelt werden.

#### $K_3Tl_2Br_9 \cdot 3H_2O$ .

Dieses Salz erhielt Rammelsberg<sup>4)</sup> aus wässrigen Lösungen von  $TlBr$ ,  $Br$  und  $BrK$ . Seine Krystalle waren gelblich und scheinbar regulär. Sie zeigten die Flächen  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  und  $\{110\}$ . Meyer<sup>5)</sup> konnte dieses Salz nicht isolieren und glaubte, daß das von Rammelsberg erhaltene Salz wahrscheinlich  $KTiBr_4 \cdot 2H_2O$  gewesen sei. Wir isolierten jedoch beide Salze, die zusammen aus verschiedenen Lösungen, von der Zusam-

1) Compt. rend. 1864, 58, 537.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, 24, 343.

3) Am. Journ. Sc. 1895, 49, 398. Ausz. diese Zeitschr. 28, 346.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 1870, 3, 360.

5) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, 24, 321.

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a:b:c = 0,9803:1:4,3954$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
(101):(011)	24	69° 59'—70° 48'	*70° 26'	—	—
(011):(011)	46	70 49—71 42	*71 46	—	—
(101):(101)	48	69 26—70 5	70 4	70° 44'	10'
(120):(011)	3	43 39—43 51	43 44	43 37	7
(120):(101)	9	67 28—68 30	67 50	68 40	20
(120):(120)	—	—	—	54 3	—

Vorhandene Formen:  $a\{100\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ .

Spec. Gewicht = 3,409 bei 20° C.

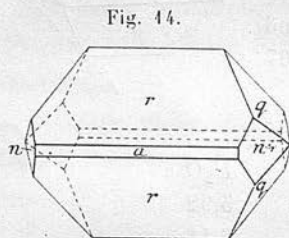
Die Resultate der Analysen sind die folgenden:

	Rb	In	Br	H <sub>2</sub> O
	23,10	46,67	56,18	3,25
Theoretisch:	24,29	46,64	56,82	2,64

$Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$ .

Beim Verdunsten einer Lösung, die  $CsBr$  und  $InBr_3$  im Verhältnis 2:1 enthielt, konnten sehr leicht Krystalle des obigen Salzes erhalten werden.

Die farblosen, sehr schwer löslichen Krystalle zeigten ausgezeichneten Glanz. Klein und gut ausgebildet gaben die Krystalle gute Reflexe. Zwillinge konnten nicht gefunden werden. In ihrer Ausbildung glichen die Krystalle jenen des Salzes  $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$ . Nach der  $b$ -Axe verlängert zeigten sie  $\{100\}$  sehr schmal, jedoch  $\{101\}$  besonders gut entwickelt.  $\{011\}$  bildete ziemlich gute Flächen,  $\{120\}$  trat aber nur an



einem der untersuchten Krystalle auf (Fig. 44).

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a:b:c = 0,9734:1:4,4180$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
(101):(011)	35	70° 35'—71° 10'	*70° 58'	—	—
(011):(011)	24	70 44—70 48	*70 23	—	—
(101):(101)	44	68 29—69 4	68 45	68° 55'	40'
(120):(120)	—	—	—	54 23	—
(120):(011)	2	43 46—43 38	43 27	43 22	5

Vorhandene Formen:  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ;  $n\{120\}$  kommt nur einmal vor.

Spec. Gewicht = 3,776 bei 20° C.



$K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$ , über welches unvollständige Angaben gemacht wurden. 2. Die rhombisch-bipyramidale Reihe besteht aus den Salzen:  $Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$ ; ferner aus  $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$ , für welches Salz die Angaben unvollständig sind. Aus der Literatur folgt anscheinend, daß nur ein einziges Salz beschrieben wurde, das irgend eine bezeichnende kristallographische Ähnlichkeit mit den Gliedern der ersten Reihe zeigt, nämlich  $K_3SbCl_3Br_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ . Atkinson stellte dieses Salz dar; Solly<sup>1)</sup> beschrieb es und gibt darüber folgendes an:

Symmetrieklasse: Tetragonal-bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a : c = 1 : 0,7629$ .

Winkel:	Berechnet:	Beobachtet:
$(111) : (1\bar{1}1) =$	—	$*62^{\circ}29'$
$(111) : (11\bar{1})$	$85^{\circ}39'$	$85 \quad 40$

Vorhandene Formen:  $\{111\}$ , gelegentlich mit kleinen Flächen von  $\{001\}$ .

Obgleich der angenommene Krystallwassergehalt sich um  $\frac{1}{2}H_2O$  von dem der isomorphen Reihe unterscheidet, und die Krystalle bedeutend ärmer an Flächen waren, rechtfertigt doch die allgemeine Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung und der Winkelwerte die Eingliederung des Salzes in die isomorphe Reihe. Beim Vergleich dieses Salzes mit den anderen dieser Reihe werden die bereits citierten Werte benutzt.

Mit der zweiten Reihe isomorph sind die zwei Salze  $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$  und  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ . Das erste heißt als Mineral Erythrosiderit<sup>2)</sup>, für welches die Krystallconstanten (vorausgesetzt die gleiche Stellung der Krystalle wie in der isomorphen Reihe)  $a : b : c = 0,9628 : 4 : 4,3934$ . Das Mineral zeigt die Combination:  $\{101\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{100\}$  und  $\{120\}$ . Die künstlich gezogenen Krystalle sind oktaëderähnlich und gleichen den für  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$  bereits beschriebenen.

Johnsen<sup>3)</sup> hat das Salz  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$  mit den Formen  $\{101\}$  und  $\{011\}$  als vorherrschend beschrieben.  $\{100\}$  ist manchmal groß,  $\{120\}$  klein. Zwei Zwillingsgesetze wurden beobachtet:

1. Zwillingsaxe senkrecht zu  $\{111\}$ ,

2. Zwillingsebene  $\{110\}$ .

Die Krystalle sind: Rhombisch-bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a : b : c = 0,9749 : 4 : 4,4239$ .

1) Journ. Chem. Soc. Lond. 1883, **43**, 293.

2) Groth, Chem. Kryst. I, 429.

3) N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, **2**, 97. Ausz. diese Zeitschr. **41**, 525.

mensetzung  $K_3Tl_2Br_9 \cdot xH_2O$  krystallisierten. Die Umstände, die für die Bildung des letzteren Salzes günstig sind, konnten nicht völlig ausfindig gemacht werden. Seine Krystallisation folgt auf jene von  $KTiBr_4 \cdot 2H_2O$ ; die schwach rötlichen Krystalle ließen sie unter den blaßgelben Tafeln des anderen Salzes erkennen. Sehr oft verschwanden die Krystalle kurz nach ihrer Bildung, gewöhnlich bei geringem Steigen der Zimmertemperatur, ja aus mehreren Lösungen bildete sich überhaupt kein Bodenkörper dieses Salzes. Niedere Zimmertemperatur und ziemlich saure Lösungen boten günstige Bedingungen zur Krystallisation des fraglichen Salzes.

Bildeten sich die Krystalle unter den günstigsten Bedingungen, so zeigten sie sehr hohen Glanz. Meist jedoch waren die Krystalle matt und gaben schlechte Reflexe. Dies rührt wahrscheinlich von Verwitterung her, die bei Temperaturen über der mittleren Zimmertemperatur beobachtet wurde.

Den gewöhnlichen Habitus der Krystalle zeigt Fig. 15. Der ditetragonal bipyramidalen Klasse angehörig sind sie gewöhnlich etwas nach  $c$  verlängert. Die Formen  $\{100\}$  und  $\{111\}$  sind gut entwickelt;  $\{110\}$  tritt weniger hervor,  $\{101\}$  ist sehr klein und kommt nur an wenigen Krystallen vor. Oben und unten zeigen die Krystalle die Flächen von  $\{001\}$ .

Bei geeigneten Wachstumsbedingungen konnten immer große, gut ausgebildete Krystalle isoliert werden.

Die Krystalle sind ditetragonal-bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a:c = 1:0,7556$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
(010):(111)	46	58° 38'—59° 3'	*58° 55'	—	—
(110):(111)	24	43 0—43 25	43 12	43° 6'	6'
(110):(011)	8	64 42—65 12	64 49	64 46	3

Vorhandene Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $r\{101\}$ .

Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

	K	Tl	Br	H <sub>2</sub> O
	8,46	31,74 (Diff.)	55,05	4,75
Theoretisch:	9,03	31,42	55,30	4,16

### c. Vergleichung der Resultate.

Der vorhergehende Abschnitt enthält alle krystallographischen Daten über die Glieder zweier verschiedener Reihen isomorpher Salze. 4. Die ditetragonal-bipyramidale Reihe umfaßt die Salze:  $K_3Tl_3Cl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$ ; ferner das Salz:

jedoch, daß dieses Salz  $4\frac{1}{2}H_2O$  enthält, läßt einen Schluß auf den Habitus der Krystalle ziemlich problematisch erscheinen.

Serie 2 umfaßt die vier Gruppen der Salze:

- a)  $Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$ ;
- b)  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_3InCl_5 \cdot H_2O$ ;
- c)  $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$ ,  $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$  und
- d)  $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ .

Ich untersuchte die Wirkung beim Ersatz

1. von  $NH_4$  durch  $Rb$  und  $Cs$ ,
2. von  $Tl$  durch  $In$  und  $Fe$ , und
3. von  $Cl$  durch  $Br$ .

Die Figuren zeigen, daß das  $Rb$ -Salz in seinem Habitus zwischen dem  $NH_4$ - und  $Cs$ -Salz liegt. Das  $NH_4$ -Salz zeigt  $\{100\}$  gewöhnlich sehr gut entwickelt. Eine Ausnahme zeigt Fig. 8; diese gibt die Combination des Salzes  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$  wieder, bei dem die obige Form ganz unterdrückt ist. Viel schmaler sind im  $Rb$ -Salz jeder Reihe die Flächen von  $\{400\}$ , während im  $Cs$ -Salz sie noch schmaler sind oder ganz fehlen. In der Regel vergrößern sich die Flächen von  $\{404\}$  fortschreitend vom  $NH_4$ - bis zum  $Cs$ -Salz. Die Indiumbromide zeigen eine allmähliche Verkürzung nach der  $c$ -Axe und im selben Maße eine Verlängerung nach der  $b$ -Axe. Für das Indiumchlorid sind diese Verhältnisse nicht so charakteristisch. Tutton<sup>1)</sup> zeigte, daß bei den einfachen Sulfaten und Doppelsulfaten das  $NH_4$ -Salz entweder sehr dem  $Rb$ -Salz gleicht oder eine Zwischenstellung in der Reihe einnimmt, da eine fortschreitende Änderung im Habitus der Krystalle in der Reihe von  $K$ - zu  $Rb$ - zu  $Cs$ -Salz vorhanden ist. Das  $NH_4$ -Salz der untersuchten Doppelchloride und -bromide steht an erster Stelle in der Reihe:  $NH_4$ - :  $Rb$ - :  $Cs$ -Salz.

Tritt  $Cl$  an Stelle von  $Br$ , so ergibt sich bei Vergleichung der Figuren wenig Änderung im Habitus der Krystalle.  $\{400\}$  ist bei den  $Br$ -Salzen größer entwickelt als bei den entsprechenden  $Cl$ -Salzen. In allen Fällen sind die Krystalle der  $Cs$ -Salze nach  $b$  verlängert und zeigen auch  $\{420\}$ . Die Chloride und Bromide der  $NH_4$ - und  $Rb$ -Salze sind in ihrer Ausbildung fast identisch. Beim Vergleich der Doppelsulfate fand Tutton<sup>2)</sup> die auffallende Ähnlichkeit im Habitus zwischen den Selenaten und den entsprechenden Sulfaten, im deutlichen Contrast gegen den Unterschied im Habitus der  $K$ -,  $Rb$ - und  $Cs$ -Salze. Die verwendbaren Angaben der vorliegenden Untersuchung würden zu einem ähnlichen Resultate führen und andeuten,

1) Journ. Chem. Soc. Lond. 1896, **69**, 493. — Phil. Trans. 1899 A, **192**, 453. — Cryst. Struct. and Chem. Const. 404. Diese Zeitschr. **38**, 602.

2) Journ. Chem. Soc. Trans. 1893, **63**, 337. Diese Zeitschr. **21**, 494. — Cryst. Struct. and Chem. Const. 487.



Winkel:	Berechnet:	Beobachtet:
(104):(10 $\bar{1}$ ) =	—	*68° 48'
(100):(120)	—	*62 54
(014):(01 $\bar{1}$ )	70° 10'	70 47
(014):(120)	43 46	43 40
(014):(101)	74 3	74 44
(104):(120)	68 28	68 30

Spec. Gewicht = 4,99.

Diese zwei Eisensalze sind die einzigen bis jetzt beschriebenen Salze, die unzweifelhaft isomorph sind mit den discutierten Indium- und Thalliumsalzen. Die oben gemachten krystallographischen Angaben werde ich beim Vergleich der verschiedenen Glieder der Reihe benutzen.

Im Folgenden beziehe ich mich auf die isomorphe Reihe vom Typus  $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$  als auf Reihe 1; dagegen sei die Reihe vom Typus  $R_2MX_5 \cdot H_2O$  Reihe 2 genannt.

### 1. Krystallhabitus.

Für die fünf verschiedenen Salze der Reihe 1 mit sieben verschiedenen Elementen genügen die obigen Angaben, um aus dem allgemeinen Habitus der Krystalle die Wirkung beim Ersatz des einen Elementes durch ein anderes entscheidend zu beurteilen. Fig. 4—5 zeigen jedoch — zum mindesten in dieser Reihe —, daß eine Vermehrung der Flächen auftritt, wenn  $NH_4$  an die Stelle von  $K$  tritt. Dagegen verursacht die Vertretung von  $Tl$  durch  $In$  eine Verminderung der Zahl der Flächen. Wegen der Variabilität der Form {101} ist es besser, keinen zu großen Nachdruck auf die letzte Folgerung zu legen; kein Glied der Reihe zeigte aber eine Spur von {113} und {103}, ausgenommen die  $NH_4$ -Verbindungen. Auch scheint es, daß die Vertretung von  $K$  durch  $NH_4$  mit einer Verkürzung der Krystalle ängs der  $c$ -Axe verbunden ist. Endlich unterscheidet sich das Salz  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$  der Zusammensetzung nach von jedem anderen Gliede der Reihe; die charakteristische Entwicklung von {101} rührt entweder vom Ersatz des  $K$  oder  $NH_4$  durch  $Rb$  oder von  $Cl$  durch  $Br$  her; dieses Salz weist die größte Annäherung an die Mittelform der fünf Krystallformen auf, die in dieser Reihe vertreten sind.

Die Einführung von  $Sb$  für  $Tl$  oder  $In$  und der teilweise Ersatz von  $Cl$  durch  $Br$  ist in dem Salz  $K_3SbCl_3Br_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ , das {111} und untergeordnet {001} zeigt, von dem gänzlichen Verschwinden der Prismenzonen [100] und [010] begleitet. In seiner Wirkung auf den Krystallhabitus scheint der Ersatz von  $Tl$  durch  $Sb$  sehr bezeichnend zu sein im Vergleich mit jenem von  $Tl$  durch  $In$ , indem der Habitus der Krystalle sich bei der Vertretung von  $Cl$  durch  $Br$  in Reihe 2 sehr wenig ändert. Die Angabe

## Serie 2.

Winkel:	$Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$	$Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$	$(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$	$Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$
(011):(01 $\bar{1}$ )	69°36'	69°54'	70°49'	70°47'
(011):(101)	74 18	74 17	70 43	70 50
(101):(10 $\bar{1}$ )	68 20	68 9	69 43	69 15
(101):(1 $\bar{2}$ 0)	—	—	67 47	67 46
(120):(1 $\bar{2}$ 0)	—	—	54 38	54 25
(120):(011)	—	—	43 33	43 32
(100):(120)	—	—	—	—

Winkel:	$Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$	$Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$	$Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$	$(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$
(011):(01 $\bar{1}$ )	70°57'	71°46'	70°23'	70°17'
(011):(101)	70 32	70 26	70 58	71 11
(101):(10 $\bar{1}$ )	69 56	70 1	68 45	68 48
(101):(1 $\bar{2}$ 0)	—	68 10	—	68 30
(120):(1 $\bar{2}$ 0)	—	54 3	54 23	—
		(berechnet)	(berechnet)	
(120):(011)	—	43°44'	43°27'	43 40
(100):(120)	—	—	—	62 51

Besser noch zeigt folgende Tabelle den Effect, den die Substitution eines Elementes für ein anderes hervorruft.

## Serie 1.

	(004):(111)	(004):(101)	(111):(1 $\bar{1}$ 1)	(001):(113)	(110):(101)	(1 $\bar{1}$ 1):(011)
$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$	48°49'	38°27'	63°42'	—	—	—
	33'	39'	40'			
$(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$	48 52	39 6	64 22	21°9'	—	—
$K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$	49 8	39 15	64 40	—	—	—
	—49'	—48'	—58'			
$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$	48 19	38 27	63 42	—	—	—
$K_3SbCl_6Br_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	—	—	62 29	—	—	—
			1013'			
$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$	48 19	38 27	63 42	—	63°40'	79°3'
	27'	26'	26'			
$Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$	48 46	38 53	64 8	—	—	—

Die Tabelle zeigt, daß beim Ersatz der  $NH_4$ -Gruppe durch  $K$  ein praktisch gleichförmiges Wachsen der Winkel stattfindet; das Gleiche gilt für die Einführung von  $Cl$  an Stelle von  $Br$  und von  $K$  an Stelle von  $Rb$ . Andererseits verursacht die Substitution von  $Tl$  für  $In$  eine — ihrem relativen Werte nach bedeutend größere — Verkleinerung der entsprechenden Flächenwinkel. Mit großer Wahrscheinlichkeit scheint die Vertretung von  $Tl$  für  $Sb$  von einer bedeutenden Vergrößerung des Winkels (111):(1 $\bar{1}$ 1) begleitet zu sein.

daß das Säureradical eine kleinere Rolle spielt bei der Bestimmung des Krystallhabitus als das Alkaliradical.

Es gibt im Hinblick auf den Ersatz von *Tl* durch *In* nur zwei Paare von Salzen; man kann nämlich  $Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$  mit  $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$  und  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$  mit  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$  vergleichen. Auch die beiden Salze  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$  und  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$  möchte ich vergleichen, jedoch ist in ein und derselben Reihe kein Vergleich der Wirkung möglich, die die Vertretung des *Tl* durch *In* und *Fe* hervorruft. Die entsprechenden *Tl*- und *In*-Salze unterscheiden sich im Habitus deutlich. Doch kann aus den vorliegenden Fällen keine allgemeine Tendenz abgeleitet werden. In der Tat hat das *Rb*-Salz des *In* eine bestimmte Ähnlichkeit mit dem *Cs*-Salz des *Tl* und das *Cs*-Salz des *In* mit dem *Rb*-Salz des *Tl*. Deutlich verschieden ist auch der Habitus der Krystalle von  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$  von denen des Salzes  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ . Es sind die Flächen von {120} klein an den Krystallen des *Fe*-Salzes, die {101} und {011} vorherrschend zeigen. Nach den zu unserer Verfügung stehenden Daten scheint der Ersatz eines dreiwertigen Metalles durch ein anderes eine beträchtliche Änderung im Habitus der Krystalle zu bedeuten.

Die Gestalt, die ein Krystall annimmt, hängt natürlich teilweise von der Concentration der Lösung, der Anwesenheit von Spuren einer Verunreinigung usw. ab.

Bei der vorhergehenden Discussion wurde für jedes Salz derjenige Habitus in Betracht gezogen, welcher sich als der am meisten typische bei allen Krystallgruppen ergab, so daß andere Factoren so viel als möglich ausgeschlossen waren. Mit Ausnahme derjenigen Fälle, für welche mehr als eine Ausbildung beschrieben wurde, blieb in der Tat der äußere Charakter der Krystalle irgend eines Salzes bei allen untersuchten Gruppen bemerkenswert einheitlich.

## 2. Flächenwinkel.

Die Vergleichswerte der Flächenwinkel der oben betrachteten Reihen sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Serie 4.

Winkel:	$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$	$(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$	$K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$	$Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$	$K_3SbCl_3Br_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$
(004): (111)	48° 49'	48° 52'	49° 8'	48° 46'	—
(004): (101)	38 27	39 6	39 15	38 53	—
(111): (111)	63 42	64 22	64 40	64 8	62° 29'
(004): (113)	—	21 9	—	—	—
(110): (101)	—	—	—	63 40	—
(111): (011)	—	—	—	79 36	—



Vernachlässigt man den Sinn der Änderung, so ergibt sich die mittlere Änderung der Winkel beim Übergang von  $K$ - zum  $NH_4$ -Salz zu  $37'$ , während der entsprechende Wert für das  $In$ - und  $Tl$ -Salz  $52'$  ist. Das Verhältnis dieser Werte ist identisch mit dem Verhältnis der Zunahme des Atomgewichtes, z. B.  $1:1,41$ . Jedoch muß man diese Übereinstimmung als zufällig betrachten, die Stellung der  $NH_4$ -Gruppe hängt in keiner Weise vom Atomgewicht der Gruppe ab.

(Hierher die Resultate der Serie 2 auf S. 441.)

Folgende Tabelle enthält die Resultate summarisch zusammengefaßt; sie trägt nur der numerischen Änderung der Flächenwinkel Rechnung.

	Zahl der Fälle:	Mittlere Änderung:	Procentzahl in positiver Richtung gerechnet:
Ersatz von $(NH_4)$ durch $Rb$	6	$4'$	$33,3\%$
- - $Rb$ - $Cs$	11	27	50
- - $(NH_4)$ - $Cs$	3	19	66,6
- - $Fe$ - $In$	5	30	60
- - $In$ - $Tl$	6	62	33,3
- - $Cl$ - $Br$	9	23	66,6

Diese Resultate stellen die  $NH_4$ -Gruppe sehr nahe dem  $Rb$  in der Reihenfolge von  $Rb : NH_4 : Cs$ . Vergleichbar ist der Effect, den der Ersatz von  $Rb$  durch  $Cs$  hervorruft mit der Wirkung der Vertretung von  $Cl$  durch  $Br$ . Auffallend groß ist die mittlere Änderung beim Übergang vom  $In$ - zum  $Tl$ -Salz. Auf die Atomgewichtsdifferenzen als Grundlage bezogen ergibt sich, daß eine Änderung vom  $Fe$ - zum  $In$ -Salz im Betrage von  $30'$  für den Übergang vom  $In$ - zum  $Tl$ -Salz eine Änderung um  $53'$  erfordern würde. Die tatsächlich gefundene Winkeldifferenz ist  $62'$ . Bei der Vertretung von  $In$  durch  $Tl$  findet diese Winkeländerung im Mittel im entgegengesetzten Sinne statt, als wenn  $Fe$  durch  $In$  ersetzt wird; im gleichen Sinne tritt diese Änderung auf beim Ersatz von  $Cl$  durch  $Br$ , von  $NH_4$  durch  $Cs$  und von  $Fe$  durch  $In$ , im entgegengesetzten Sinne wiederum bei der Vertretung von  $In$  durch  $Tl$ .

Im Folgenden habe ich die Schlußfolgerungen zusammengestellt, soweit die Messung der Winkel beider Reihen dies erlaubte.

Die  $NH_4$ -Gruppe steht zwischen  $Rb$  und  $Cs$ , aber sehr nahe dem  $Rb$ . Die Winkeländerung, welche die Einführung von  $In$  für  $Fe$  oder von  $Tl$  für  $In$  hervorbringt, ist bedeutend größer als jene, die durch den Ersatz von  $Rb$  durch  $Cs$ , von  $Cl$  durch  $Br$  hervorgerufen wird, obgleich nur ein Atom des dreiwertigen Metalls beim Wechsel teilnimmt. Die mittlere Winkeldifferenz zwischen dem  $In$ - und  $Tl$ -Salz beträgt in der Tat mehr als  $40'$ , d. h. noch etwas mehr, als man aus der Winkeldifferenz zwischen

### Serie 2.

	(044): (044)	(044): (404)	(404): (404)	(404): (420)	(420): (720)	(420): (044)
$Rb_2TiCl_6 \cdot H_2O$	69° 36'	71° 48'	68° 20'	—	—	—
$Cs_2TiCl_6 \cdot H_2O$	69° 54'	71° 47'	68° 9'	—	—	—
$(NH_4)_2InCl_6 \cdot H_2O$	70° 49'	70° 43'	69° 43'	67° 47'	54° 38'	43° 33'
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	70° 47'	70° 50'	69° 45'	67° 46'	54° 25'	43° 32'
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	70° 57'	70° 32'	69° 54'	—	—	—
$Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$	71° 46'	70° 26'	70° 4'	67° 50'	54° 3 (c.) <sub>20'</sub>	43° 44'
$Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$	70° 23'	70° 58'	68° 45'	—	54° 23 (c.)	43° 27'
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	70° 47'	70° 50'	69° 45'	67° 46'	54° 25'	43° 32'
$Rb_2TiCl_6 \cdot H_2O$	69° 36'	71° 48'	68° 20'	—	—	—
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	70° 57'	70° 32'	69° 56'	—	—	—
$Cs_2TiCl_6 \cdot H_2O$	69° 54'	71° 47'	68° 9'	—	—	—
$(NH_4)_2FeCl_6 \cdot H_2O$	70° 47'	71° 44'	68° 48'	68° 30'	—	43° 40'
$(NH_4)_2InCl_6 \cdot H_2O$	70° 49'	70° 43'	69° 43'	67° 47'	54° 38'	43° 33'
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	70° 47'	70° 50'	69° 45'	67° 46'	54° 25'	43° 32'
$Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$	71° 46'	70° 26'	70° 4'	67° 50'	54° 3	43° 44'
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	70° 57'	70° 32'	69° 56'	—	—	—
$Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$	70° 23'	70° 58'	68° 45'	—	54° 23	43° 27'

## Serie 2.

	Mol.-Gew.:	Sp. Gew. (200/40):	Mol.-Vol.:	a	c	$\chi$	$\psi$	$\omega$
$Rb_2TiCl_6 \cdot H_2O$	570,216	3,543	462,316	0,9770	4,4388	4,7576	4,8695	7,0063
$Cs_2TiCl_6 \cdot H_2O$	664,936	3,879	474,402	0,9690	4,4324	4,8259	4,9803	7,4323
$(NH_4)_2InCl_6 \cdot H_2O$	346,200	2,281	454,842	0,9668	4,4005	4,6622	4,8223	6,7537
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	481,016	3,087	455,820	0,9725	4,4085	4,7121	4,8454	6,8247
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	575,736	3,350	474,862	0,9844	4,4033	4,9132	4,9926	7,0062
$(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$	568,500	3,467	479,621	—	—	—	—	—
$Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$	703,316	3,409	206,314	0,9734	4,4180	5,4659	5,3074	7,5254
$Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$	798,036	3,776	244,905	0,9803	4,3951	5,2652	5,3710	7,4932
$K_2FeCl_6 \cdot H_2O$	329,366	—	—	0,9628	4,3934	—	—	—
$(NH_4)_2FeCl_6 \cdot H_2O$	287,218	4,99	444,33	0,9749	4,4239	4,5842	4,7022	6,6955

Zum Vergleiche stellte ich obige Angaben wie folgt zusammen:

## Serie 4.

	Mol.-Gew.:	Sp. Gew. (200/40):	Mol.-Vol.:	e	$\chi = \psi$	$\omega$
$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	570,092	2,859	499,402	0,7944	6,3089	5,0099
$(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	506,918	2,389	212,489	0,8097	6,4001	5,0740
$K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$	480,892	2,483	193,674	0,8173	6,4882	5,0576
$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$	570,092	2,859	499,402	0,7944	6,3089	5,0099
$K_3SbCl_6Br_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$	610,652	—	—	0,7629	—	—
$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	570,092	2,859	499,402	0,7944	6,3089	5,0099
$Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$	975,902	4,077	239,367	0,8038	6,6779	5,3677
$K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$	480,892	2,483	193,674	—	—	—
$K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$	747,652	3,440	238,406	—	—	—



dem *Fe*- und *In*-Salz schließen müßte, wenn eine dem Atomgewicht proportionale Veränderung vorausgesetzt wird. Die Variationen bei der Vertretung von *In* durch *Tl* unterscheiden sich von denen bei der Substitution von *K* durch *NH*<sub>4</sub>, von *NH*<sub>4</sub> durch *Cs*, von *Cl* durch *Br* und von *Fe* durch *In* durch das Vorzeichen.

### 3. Molekularvolumina, Axenconstanten und Verhältnis der Molekulardistanzen.

Änderungen der Flächenwinkel hängen von Änderungen der Axenconstanten und Axenwinkel ab. Die beste Anzeige für die Änderung der Krystallstruktur, die von der Vertretung eines Elementes durch ein anderes herrührt, ist die Variation in dem Verhältnis der molekularen Abstände. Diese werden durch die drei Dimensionen des Parallelepipedes dargestellt, dessen Volumen das Molekularvolumen des Salzes ist. Es ist begrenzt von den Pinakoidflächen des Krystalls. Das Molekularvolumen wurde berechnet als Quotient vom Molekulargewicht dividiert durch die Dichte. Das Verhältnis der Molekulardistanzen wurde nach den folgenden, bekannten Formeln gefunden:

Für Serie 4:

$$\chi = \psi = \sqrt[3]{\frac{V}{c}}; \quad \omega = \sqrt[3]{c^2 V}.$$

Für Serie 2:

$$\chi = \sqrt[3]{\frac{a^2 V}{c}}; \quad \psi = \sqrt{\frac{V}{ac}}; \quad \omega = \sqrt[3]{\frac{c^2 V}{a}}.$$

Die Resultate sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt:

#### Serie 4.

	Mol.-Gew.:	Sp. Gew. (200/40):	Mol.-Vol.:	<i>c</i>	$\chi = \psi$	$\omega$
<i>K</i> <sub>3</sub> <i>TlCl</i> <sub>6</sub> ·2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	570,092	2,859	199,402	0,7944	6,3089	5,0099
( <i>NH</i> <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <i>TlCl</i> <sub>6</sub> ·2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	506,918	2,389	212,189	0,8097	6,4004	5,0740
<i>K</i> <sub>3</sub> <i>InCl</i> <sub>6</sub> ·2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	480,892	2,483	193,674	0,8173	6,1882	5,0576
<i>Rb</i> <sub>3</sub> <i>TlBr</i> <sub>6</sub> ·2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	975,902	4,077	239,367	0,8038	6,6779	5,3677
<i>K</i> <sub>3</sub> <i>InBr</i> <sub>6</sub> ·2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	747,652	3,140	238,106	—	—	—
<i>K</i> <sub>3</sub> <i>TlCl</i> <sub>3</sub> <i>Br</i> <sub>3</sub> ·4½ <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	610,652	—	—	0,7629	—	—

(Hierher die Resultate auf S. 443—445.)

Eine Prüfung der obigen Zahlenreihen zeigt folgt Beziehungen:

Die Elemente der Alkalireihe stehen mit Rücksicht auf die Molekularvolumina und Verhältnisse der molekularen Entfernungen in folgender Ordnung: *K*, *NH*<sub>4</sub>, *Rb*, *Cs*, wobei das Intervall zwischen *NH*<sub>4</sub> und *Rb* viel kleiner ist als jenes zwischen *Rb* und *Cs*. Keine einzige Reihe ist so vollständig, um die Salze dieser vier Elemente einzuschließen, sodaß die Beziehung nicht quantitativ gegeben werden kann.

	Mol.-Gew.:	Sp. Gew. (200/40):	Mol.-Vol.:	$a$	$c$	$z$	$\psi$	$\omega$
$(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	346,200	2,284	151,842	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	568,500	3,467	179,624	—	—	—	—	—
$\text{Rb}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	484,016	3,087	155,820	0,9725	1,4085	4,7124	4,8454	6,8247
$\text{Rb}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	703,316	3,409	206,344	0,9734	1,4180	5,1659	5,3074	7,5254
$\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	575,736	3,350	171,862	0,9844	1,4033	4,9132	4,9926	7,0062
$\text{Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	798,036	3,766	241,905	0,9803	1,3951	5,2652	5,3710	7,4932
$\text{K}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	329,454	—	—	0,9628	1,3934	—	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	287,218	—	—	0,9749	1,4239	—	—	—

Die Resultate für die verschiedenen Salze sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

		Mol.-Vol.:	Änderung in		
$\text{NH}_4$ ersetzt	$K$ in		$z$	$\psi$	$\omega$
$\text{Rb}$	$\text{NH}_4$	$\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,787	0,0912	0,0644
$\text{Cs}$	$\text{Rb}$	$(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,978	0,0499	0,0234
$\text{Cs}$	$\text{Rb}$	$\text{Rb}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16,042	0,2014	0,1472
$\text{Rb}$	$\text{NH}_4$	$\text{Rb}_2\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,104	0,0683	0,1108
$\text{Cs}$	$\text{Rb}$	$(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26,690(?)	—	—
		$\text{Rb}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,594	0,0993	0,0639
					0,0322

## Serie 2.

	Mol.-Gew.: Sp. Gew. (200/40):	Mol.-Vol.:	$\alpha$	$c$	$z$	$\psi$	$\omega$
$Rb_2TiCl_6 \cdot H_2O$	570,216	3,513	0,9770	1,4388	4,7576	4,8695	7,0063
	94,702	0,366	—0,0080	—0,0067	0,0683	0,4108	0,4260
$Cs_2TiCl_6 \cdot H_2O$	664,936	3,879	0,9690	1,4321	4,8259	4,9803	7,1323
$(NH_4)_2InCl_6 \cdot H_2O$	346,200	2,281	0,9668	1,4005	4,6622	4,8223	6,7577
	434,816	0,806	0,0057	0,0080	0,0499	0,0334	0,0710
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	484,016	3,087	0,9725	1,4085	4,7121	4,8454	6,8247
	94,720	0,263	—0,0146	—0,0052	0,2044	0,1472	0,1815
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	575,736	3,350	0,9841	1,4033	4,9132	4,9926	7,0062
$(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$	568,500	3,467 (?)	—	—	—	—	—
	434,816	0,242 (?)	—	—	—	—	—
$Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$	703,316	3,409	0,9734	1,4180	5,1659	5,3071	7,5254
	94,720	0,367	0,0069	—0,0229	0,0993	0,0639	—0,0322
$Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$	798,036	3,776	0,9803	1,3951	5,2652	5,3710	7,4932
$(NH_4)_2FeCl_6 \cdot H_2O$	287,218	1,999	0,9749	1,4239	4,5842	4,7022	6,6955
	58,982	0,291	—0,0081	—0,0234	0,0780	0,1201	0,0582
$(NH_4)_2InCl_6 \cdot H_2O$	346,200	2,281	0,9668	1,4005	4,6622	4,8223	6,7537
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	484,016	3,087	0,9725	1,4085	4,7121	4,8454	6,8247
	89,200	—0,426	0,0045	0,0303	0,0455	0,0241	0,1816
$Rb_2TiCl_6 \cdot H_2O$	570,216	3,513	0,9770	1,4388	4,7576	4,8695	7,0063
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	575,736	3,350	0,9841	1,4033	4,9132	4,9926	7,0062
	89,200	0,529	—0,0151	0,0288	—0,0873	—0,0123	0,4261
$Cs_2TiCl_6 \cdot H_2O$	664,936	3,879	0,9690	1,4321	4,8259	4,9803	7,1323



Die Werte von  $\chi$  und  $\psi$  zeigen eine größere proportionale Zunahme als die Werte von  $\omega$ ; das Elementarparallelepiped verlängert sich also mehr in der Richtung der  $a$ - und  $b$ -Axe, als nach  $c$ . Die Zusammenstellung zeigt, ausgenommen beim Salz  $(NH_4)_2TiBr_5 \cdot H_2O$ , dessen spezifisches Gewicht wegen der großen Zerfließlichkeit der Krystalle nicht bestimmt werden konnte, eine nahe Verwandtschaft zwischen dem Ammon- und Rubidiumsalz. Viel deutlicher tritt dies für die Verhältnisse der Längen des Elementarparallelepipeds hervor, wie die Tabelle zeigt:

		Änderung in	
		$a$	$c$
$Rb$ für $NH_4$ in $(NH_4)_2TiCl_5 \cdot H_2O$		0,0057	0,0080
$Cs$ - $Rb$ - $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$		-0,0416	-0,0052
$Cs$ - $Rb$ - $Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$		-0,0080	-0,0067
$Cs$ - $Rb$ - $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$		0,0067	-0,0229

Die Axenverhältnisse zeigen hier keine regelmäßige Progression mit der Zunahme der Atomgewichte; sie sind proportional den Verhältnissen der Molekularentfernungen, da sie jedoch nicht in Einheiten gemessen sind, welche für die verschiedenen Glieder einer Reihe vergleichbar sind, so würde ein Vergleich der Unterschiede ihrer absoluten Zahlenwerte nicht zu bestimmten Folgerungen führen. Tutton fand, daß im allgemeinen mit einer Zunahme des Atomgewichtes auch die Axenverhältnisse progressiv wachsen. Jedoch kann das bei obigen Reihen nicht der Fall sein.

Beim Ersatz von  $Cl$  durch  $Br$  tritt die bedeutende Zunahme des Mol.-Vol. und der Verhältnisse der Molekularentfernung wahrnehmbar in die Erscheinung. Die folgende Tabelle vereinigt die Resultate in dieser Hinsicht.

		Änderung in				
	Mol.-Vol.:	$a$	$c$	$\chi$	$\psi$	$\omega$
$Br$ für $Cl$ in						
$(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$	22,729 ?	—	—	—	—	—
$Br$ für $Cl$ in						
$Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$	50,494	0,0009	0,0095	0,4538	0,4617	0,7007
$Br$ für $Cl$ in						
$Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$	40,043	-0,0038	-0,0082	0,3520	0,3784	0,4870

Die Wirkung der Vertretung auf die Axenverhältnisse ist verhältnismäßig klein, und findet notwendiger Weise nicht im selben Sinne statt wie die Änderung des Atomgewichtes; bei der Substitution vergrößert sich das Elementarparallelepiped in allen drei Richtungen in gleichem Maße. Dies deutet auf eine derart regelmäßige Verteilung der fünf Halogene im Molekül hin, daß die Vertretung durch ein anderes Halogen die drei Krystalldimensionen in ungefähr gleichem Maße beeinflusst.

Folgende Tabelle bringt die Angaben bezüglich der dreiwertigen Metalle:

	Mol.-Vol.:	Änderung in		$\chi$	$\psi$	$\omega$
		$a$	$c$			
<i>Sb</i> für <i>Tl</i> und <i>Br</i> für <i>Cl</i> in $K_3SbCl_3Br_3 \cdot H_2O$	—	—	0,0342	—	—	—
<i>Fe</i> für <i>In</i> in $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$	7,542	-0,0084	-0,0234	0,0780	0,1204	0,0582
<i>In</i> für <i>Tl</i> in $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$	6,496	0,0045	0,0303	0,0455	0,0244	0,1846
<i>In</i> für <i>Tl</i> in $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$	-0,442	-0,0454	0,0288	-0,0873	-0,0123	0,1264

In ein und derselben Reihe kann die bei der Einführung von *In* für *Fe* und von *Tl* für *In* stattfindende Änderung nicht illustriert werden, jedoch ersieht man aus obiger Tabelle, daß im großen und ganzen das Mol.-Vol. mit dem Verhältnis der Molekularentfernung zunimmt in der Richtung vom *Fe*- zum *In*-Salz und vom *In*- zum *Tl*-Salz. Die Folgen dieser Ersetzungen auf das Mol.-Vol. und das Verhältnis der Molekularentfernungen sind verhältnismäßig klein; praktisch identisch sind die Mol.-Vol. von  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$  und  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$ . Im Gegensatz zur Ersetzung von *Cl* durch *Br*, wobei die Verhältnisse der Molekularentfernungen alle approximativ in ein und demselben Verhältnis zunehmen, besteht die Hauptwirkung beim Eintritt von *Tl* für *In* in einer Vergrößerung von  $\omega$ , wogegen  $\chi$  und  $\psi$  im obigen Fall abnehmen. Unabhängig von der Zunahme des Atomgewichtes ändern sich die Axenverhältnisse.

Ein Vergleich der Änderungen, welche die Ersetzungen von *Fe* durch *In* und *Tl* bewirken, mit der entsprechenden Zunahme des Atomgewichtes ist nicht gerechtfertigt, weil es sich hier um verschiedene Reihen handelt, aber nach den hierfür zur Verfügung stehenden Daten erscheint das Intervall vom *Fe*- zum *In*-Salz in kristallographischer Hinsicht größer als das vom *In*- zum *Tl*-Salz, und zwar viel größer als die Differenz der Atomgewichte erwarten ließen. In Reihe 2 ist der Unterschied zwischen *In*- und *Tl*-Salz in kristallographischer Hinsicht viel kleiner als der zwischen *Cl*- und *Br*-Salz, und im allgemeinen kleiner als der zwischen *Rb*- und *Cs*-Salz. Ich erinnere jedoch daran, daß beim Eintritt nur eines Atoms des dreiwertigen Elementes ins Molekül zu diesem zwei Atome eines einwertigen Elementes und fünf Halogenatome eintreten. Wenn irgend ein Vergleich zwischen verschiedenen Reihen in der periodischen Classification aufstellbar ist mit Hinsicht auf die Variation in den Verhältnissen der Molekülfentfernungen, dann muß ebensogut der relativen Zahl der inbegriffenen Atome Rechnung getragen werden. In der Reihe  $R_2MX_5 \cdot H_2O$  verursacht der Ersatz von *Rb* durch *Cs*, von *Fe* durch *In*, von *In* durch *Tl* ein Zunehmen der Molekulargewichte der Salze, die 94, bzw. 58, 89 oder 225 betragen, und näherungsweise im Verhältnis 6 : 3 : 6 : 45 stehen. Ein Vergleich der ver-

schiedenen, bereits betrachteten Tabellen zeigt, daß die Änderungen in den Molekularvolumina und den Verhältnissen der Molekularentfernung — mit Ausnahme des niederen Wertes der Molekularvolumenänderung zwischen *In*- und *Tl*-Salz — ungefähr proportional sind und dieselbe Reihenfolge ihrer Größe besitzen.

Von Interesse ist ein Vergleich zwischen den Winkelwerten einerseits und den Verhältnissen der Molekülientfernungen andererseits. Oben wurde gezeigt, daß die durchschnittliche Winkeländerung bei der Vertretung von *In* durch *Tl* 62', von *Fe* durch *In* 30', von *Rb* durch *Cs* 27' und von *Cl* durch *Br* 23' beträgt. Die mittleren Änderungen der Molekularvolumina und die Verhältnisse der Molekülientfernungen zeigen dieselbe Reihenfolge ihrer Größe, jedoch im umgekehrten Sinne. Die großen Winkeldifferenzen zwischen den *In*- und *Tl*-Salzen wirken einander entgegen, sodaß, obgleich ihre gesamte Wirkung das Elementarparallelepiped nach *c* zu vergrößern bestrebt ist, die Wirkung klein ist im Vergleich mit den viel bedeutenderen Winkeldifferenzen zwischen dem *Cl*- und *Br*-Salz, deren Wirkung in einer Zunahme der drei Längen des Elementarparallelepipeds besteht. Die sehr kleine Änderung des Molekularvolumens beim Ersatz von *In* durch *Tl* würde eine dichtere Anordnung dieser Atome andeuten als der Halogenatome oder der Alkalimetalle. In letzterer Hinsicht ist es bemerkenswert, daß Tutton<sup>1)</sup> in seiner Untersuchung über Doppelsulfate vom allgemeinen Typus  $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  fand, daß die Wirkung des Wechsels zweiwertiger Metalle auf das Molekularvolumen geringer war als diejenige bei der Substitution von *Cs* für *Rb*, oder *Se* für *S*, obgleich selbst die Totaländerung des Molekulargewichtes von derselben Größenordnung in den verschiedenen Fällen sein kann. Anscheinend haben die Alkalimetalle unter den positiven Elementen die größte Wirkung auf das Molekularvolumen und die Verhältnisse der Molekülientfernungen.

Gemäß der Valenztheorie der Krystallstruktur, die Barlow und Pope<sup>2)</sup> vorschlugen, ist der Raum — oder die Wirkungssphäre —, welche die dreiwertigen Metalle einnehmen, dreimal größer als bei den Alkalimetallen oder Halogenen. Irgend eine Änderung des Molekularvolumens oder des Axenverhältnisses beim Ersatz eines Elementes durch ein anderes mit gleicher Valenzgröße und aus der gleichen Reihe der periodischen Anordnung rührt nach dieser Theorie nicht von einer Änderung des Wirkungsbereiches durch ein neues Atom her. Vielmehr muß man ein allgemeines und proportional gleiches Wachsen oder Abnehmen der Wirkungssphäre aller Atome des Moleküls annehmen. Die Resultate dieser Untersuchung sind, entsprechend der obigen Theorie, im Folgenden zusammengestellt:

1) Crystalline Structure and Chemical Constitution, 133.

2) Journ. Chem. Soc. Lond. 1906, 1675 u. ff.



Tritt *Tl* an die Stelle von *In* in einer isomorphen Reihe, so zeigt sich eine geringe Vergrößerung der Wirkungssphäre aller Atome im Molekül, hauptsächlich in der Richtung der *c*-Axe. Eine bedeutendere Erweiterung der verschiedenen Wirkungssphären findet beim Ersatz von *Rb* durch *Cs* statt; diese erstreckt sich aber hauptsächlich nach der *a*- und *b*-Axe, während die größte Ausdehnung, und zwar nahezu gleich in allen Richtungen, stattfindet, wenn *Br* das *J* vertritt. Die Influenzsphären, welche den geringsten Raum einnehmen, sollten von größtem Einflusse für die Raumwerte der übrigen Atome und des ganzen Moleküls sein.

Die Differenz, die sich bei der Formulierung der Krystallconstanten als Verhältnisse der Molekularentfernung und bezw. als Äquivalenz-Parameter ergibt, rührt von einer Verschiedenheit der Meinung her über die Beziehung von Atomgewicht zu Atomvolumen oder Wirkungssphäre. Der Ersatz eines Atoms durch ein anderes scheint entweder hauptsächlich das durch das erste Atom eingenommene Volumen zu beeinflussen und so auf die Molekularstruktur zu wirken, oder — vorausgesetzt die ersetzten und ersetzenden Elemente sind gleichwertig — alle Wirkungssphären scheinen proportional zu- oder abzunehmen. Die Tatsache jedoch, daß gewisse Richtungen in größerem Maße beeinflußt werden als andere, deutet darauf hin, daß das betreffende Element mit einer bestimmten Stellung in der Raumanordnung der Moleküle selbst besonders beeinflußt wird. Die Zusammenziehung oder Ausdehnung würde dann hauptsächlich in jener besonderen Richtung vorhanden sein. Tutton<sup>1)</sup> verglich die Structurformel  $K_2SO_4$  mit den krystallographischen Resultaten, die sich bei der Ersetzung des Alkalimetalls bezw. des Schwefelatoms ergaben. Die tatsächliche Richtungsänderung scheint von einem Volumenwechsel jenes Atoms allein herzurühren, das bei der Ersetzung beteiligt ist.

Eine Berechnung der Äquivalenz-Parameter führt, soweit diese Untersuchung betroffen wird, zu nichts Neuem. Die Äquivalenz-Parameter  $x$ ,  $y$  und  $z$  sind Multipla von  $\sqrt[3]{\frac{w}{v}}$  der Verhältnisse der Molekularentfernung  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$ , wobei  $w$  das Valenzvolumen und  $v$  das Molekularvolumen des betreffenden Salzes sind. Doch bleibt bei Reihen mit strenger Isomorphie  $w$  constant, und in den von uns betrachteten Reihen variiert  $v$  sehr wenig.  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sind kleiner als  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$ , charakteristisch aber constante Teile dieser Werte. In nicht isomorphen Reihen variiert  $w$ . Dies rührt von der Substitution der Elemente oder Gruppen mit verschiedener Valenz her. Zu dieser Beziehung kann man nicht auf dem Wege der Verhältnisse der Molekularentfernung gelangen.

1) Cryst. Struct. and Chem. Const. 122.

Beim Vergleich der Verhältnisse der Molekularentfernungen und Äquivalenz-Parameter beachte man folgendes: während die Molekularentfernungsverhältnisse in einer Einheit gemessen werden, die durch die ganze Reihe constant bleibt, variiert mit jedem Salz die Einheit für die Äquivalenz-Parameter. Letztere hat eben das Valenzvolumen eines einwertigen Elementes zum Factor, das bei jeder Vertretung sich vergrößernd oder vermindernd angenommen wird, obgleich es in allen Fällen zur Einheit genommen wird. Diesem Wechsel wird bei den Äquivalenz-Parameterwerten nicht Rechnung getragen. Sie bilden eine Grundlage für den Vergleich der structurellen Anordnungen der einzelnen Elementarvolumina bei den betreffenden Salzen. Voraussetzung ist, daß nahe übereinstimmende Axenverhältnisse in den verschiedenen Fällen nicht mit verschiedenen Factoren multipliciert werden.

#### d. Die Stabilitätsbedingungen der complexen Chloride und Bromide des Indiums und Thalliums.

Die endgültigen Bestimmungen der complexen Chloride und Bromide von Indium und Thallium zeigt vollständig folgende Tabelle 1):

##### 1. Chloride.

Von Thallium:	Von Indium:
$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ (tetragonal).	$K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$ (tetragonal).
$K_2TlCl_5 \cdot H_2O$ (monoklin).	
$(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ (tetragonal).	
$(NH_4)_3TlCl_6$ (hexagonal?).	
	$(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch).
$Rb_3TlCl_6 \cdot H_2O$ (wahrscheinlich monoklin).	
$Rb_3TlCl_6$ (rhombisch?).	
$Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch).	$Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch).
$Cs_3TlCl_6 \cdot H_2O$	
$Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch).	$Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch).
$Cs_2TlCl_5$	
$Cs_3Tl_2Cl_9$ (hexagonal).	
$Tl_3TlCl_6$	
$TlTlCl_4$	

##### 2. Bromide.

Von Thallium:	Von Indium:
	$K_3InBr \cdot 2H_2O$ (tetragonal).
$K_3Tl_2Br_9 \cdot 3H_2O$ (tetragonal).	
$KTlBr_4 \cdot 2H_2O$ (kubisch).	

1) Vergl. Abegg's Handb. d. anorg. Chem. III, 4, für *Tl* und *In*.

## Von Thallium:

 $(NH_4)_2TlBr_4 \cdot 2H_2O$  (kubisch). $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$  (tetragonal). $RbTlBr_4 \cdot H_2O$  (kubisch). $Cs_3Tl_2Br_9$  $CsTlBr_4$  (kubisch). $Tl_3TlBr_6$  $TlTlBr_4$ 

## Von Indium:

 $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$  (rhombisch). $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$  (rhombisch). $Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$  (rhombisch).

Ein Vergleich der unter gewöhnlichen Bedingungen beständigen Salze zeigt in irgend einer besonderen Reihe bei der Atomgewichtszunahme des Alkalis eine Neigung zur Verminderung des im Salz enthaltenen Krystallwassers. In dieser Hinsicht ist das Salz  $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$  sehr unbeständig und verliert Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur; dagegen sind die Krystalle von  $(NH_4)_2InBr_6 \cdot H_2O$  äußerst zerfließlich. Darum scheinen 2 Moleküle Wasser eher mehr als das  $K$ -Salz enthalten kann. Hingegen gehört zum Bestehen des  $NH_4$ -Salzes etwas mehr als ein Molekül Krystallwasser.

Im großen und ganzen ist in der Zusammensetzung der Salze mit einer Atomgewichtszunahme des Alkalis eine Verkleinerung des Verhältnisses von  $RX$  zu  $RX_3$  verbunden. Bei den Indiumchloriden ist dieses Verhältnis kleiner als bei den Thalliumchloriden; das Gleiche gilt für die Bromide dieser Metalle. Z. B. muß man dem wohlkrystallisierten Salz  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$  das Salz  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$  gegenüberstellen. Hingegen kennt man keine Salze  $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$  und  $Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$  entsprechenden Verbindungen des Thalliums mit gleich großen Molekularverhältnissen der Alkalihalide.  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$  bildet eine interessante Ausnahme von dieser allgemein gültigen Regel. Dieses Salz bildet sich aus Lösungen, aus denen sich zuerst Krystalle von  $RbTlBr_4 \cdot H_2O$  ausgeschieden haben, gerade so wie sich — jedoch mit größerer Schwierigkeit —  $K_3Tl_2Br_9 \cdot 3H_2O$ -Krystalle aus Lösung bilden, die zuerst  $KTlBr_4 \cdot 2H_2O$  als Bodenkörper zeigten. Jedoch konnten weder aus  $K$ - oder  $NH_4$ -Salzlösungen irgend ein Salz dieser Reihe erhalten werden, dessen Molekularverhältnis  $RX:MX_3 = 3:4$ , wie dies für das Salz  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$  gilt.

Verwickelt sind die Stabilitätsbedingungen der verschiedenen Salze wegen der Variabilität der inbegriffenen Factoren. Die Löslichkeit der Alkalihalide nimmt zu in der Reihe  $KX$ ,  $NH_4X$ ,  $RbX$ ,  $CsX$ , und ist größer für  $X = Br$  als für  $X = Cl$ . Mit dem Wachsen des Atomgewichts vom



Alkali erhöht sich die Löslichkeit des Salzes vom Typus  $R_2MX_5 \cdot H_2O$ . Gleiches scheint zu gelten für die Salze  $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$  und  $RMX_4 \cdot xH_2O$ , die isoliert wurden. Die relative Löslichkeit der verschiedenen Salze, die sich aus einer vorgegebenen Lösung ausscheiden, bestimmt nicht allein, welches Salz auskristallisiert. Von Bedeutung sind da auch die relativen Concentrationen der verschiedenen Ionencombinationen, und Ionen vom Typus

$\overset{III}{MX}_6$ ,  $\overset{II}{MX}_5$ ,  $\overset{I}{MX}_4$  können alle in ein und derselben Lösung existieren.

Diese Tendenz zur Bildung complexer Ionen ist von besonderem Interesse im Hinblick auf die Salze der Reihe *Al, Ga, In, Tl*<sup>1)</sup>. Soweit die Untersuchung über diesen Gegenstand geführt wurde, weist sie darauf hin, daß mit einer Atomgewichtszunahme der dreiwertigen Metalle die Bildung complexer Ionen bestimmter wird. Die einzigen echten complexen Salze jedoch sind die der Thallioxalate der Alkalien; aus ihrer wässerigen Lösung kann das Thallium als Hydroxyd durch Ammoniak nicht gefällt werden. Alle anderen sogenannten complexen Salze des Thalliums und Indiums führen bei Zugabe vom Alkali zu einer quantitativen Fällung der dreiwertigen Metallhydroxyde. Ganz unlöslich sind die Hydroxyde des Thalliums und Indiums. Darum wird durch Alkali jedes freie Thallium- oder Indium-Ion aus der Lösung gefällt. Um Gleichgewicht herzustellen, müssen die complexen Ionen teilweise dissociieren, dann findet weitere Fällung statt. Da bei Überschuß des Alkalis praktisch kein dreiwertiges Ion in Lösung bleiben kann, schreitet der Prozeß so lange fort, bis die complexen Ionen vollständig zerstört sind. Wenn dann noch irgend ein freies *Tl*- oder *In*-Ion in Lösung ist, fallen alle dreiwertigen Metalle durch Zugabe von Alkali als Hydroxyde. Thallioxalatlösungen enthalten so vollständig complexe Ionen, daß eine Fällung des Thalliumhydroxyds nicht beginnt.

In allen behandelten Indiumsalzlösungen waren freie *In*-Ionen, ebenso mutmaßlich auch ein ziemlich großer Teil der complexen Ionen von verschiedenem Typus. Die Zahl der complexen Ionen in den Indiumsalzlösungen ist jedoch wahrscheinlich kleiner als in den Lösungen der Thalliumsalze. Immerhin wurde Hydrolyse weniger häufig für *In*-Lösungen festgestellt. Bei Lösungen der Thalliumdoppelsulfate findet Hydrolyse schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, bei *In*-Lösungen erst bei bedeutend erhöhter Temperatur. Viel stabiler sind die Lösungen der Chloride und Bromide, indem Hydrolyse weder in *Tl*- noch in *In*-sauren Lösungen eintritt. Augenscheinlich ist Thalliumhydroxyd eine schwächere Base als Indiumhydroxyd, und *Tl* weniger stark positiv als *In*. Je schwächer das Ion, desto eher bildet es Teile eines Complexes<sup>2)</sup>. Die größere Zahl solcher in Thalli-

1) Abegg's Handb. d. anorg. Chem. III, 4, 3.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1899, 20, 453.

lösungen vorhandenen Komplexe trägt nicht bei zu den Unterschieden in der Stabilität der entsprechenden *Tl*- und *In*-Salze.

### Zusammenfassung.

1. Untersucht wurde die ditetragonal-bipyramidale Reihe, die aus den Salzen:

- a)  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,    b)  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,    c)  $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  
 d)  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$ ,    e)  $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$

besteht.

Für alle Salze sind die gesamten kristallographischen Angaben gemacht, ausgenommen für  $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$ , welches wegen starker Efflorescenz genaue Messungen unmöglich machte. Früher hielt man  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $K_3InCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$  und  $Rb_3TlBr_6 \cdot H_2O$  für isomorph. Die Untersuchung zeigte, daß alle Salze dieser isomorphen Reihe zwei Moleküle Krystallwasser haben.

2. Untersucht wurden zuerst die Salze der rhombisch-bipyramidalen Reihe:

- a)  $Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$ ,    b)  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$ ,    c)  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  
 d)  $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,    e)  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,    f)  $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$ ,  
 g)  $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$ ,    h)  $Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$ .

Von diesen wurden die *In*-Salze dargestellt und quantitativ analysiert, mit der möglichen Ausnahme von  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ . Die Reihe ist isomorph und ihre kristallographischen Angaben sind oben vollständig wiedergegeben, ausgenommen das Salz  $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$ , das sehr zerflüßlich ist.

3. In Würfeln kristallisieren die folgenden Salze:  $KTlBr_4 \cdot 2H_2O$ ,  $(NH_4)_2TlBr_4 \cdot 2H_2O$ ,  $RbTlBr_4 \cdot H_2O$  und  $CsTlBr_4$ . Die beiden ersten hielt man früher für rhombisch.

Krystallographische Einzelheiten des Salzes  $K_3Tl_2Br_9 \cdot 3H_2O$ , das ditetragonal-bipyramidal kristallisiert, sind ebenfalls oben angegeben.

4. Die Resultate der Untersuchung über die isomorphen Beziehungen in den obenerwähnten Salzen und den Salzen  $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$  und  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$  (die mit der zweiten Reihe isomorph sind) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Krystallhabitus: Die Alkalien stehen in der folgenden Reihe:  $NH_4$ , *Rb*, *Cs*. *Cl*- und *Br*-Salze sind sehr nahe verwandt. Stark unterscheiden sich die Salze von *Fe*, *In* und *Tl*.

b) Flächenwinkel: Für die Alkalien besteht die Reihenfolge: *Rb*,  $NH_4$ , *Cs*;  $NH_4$ - und *Rb*-Salze stehen sehr nahe beieinander. Gleich groß sind die Intervalle *Cl*—*Br* und *Rb*—*Cs*. Die größte Winkeländerung zeigt sich

31. <i>R. Brauns</i> , gediegenes Kupfer und Kupferverbindungen in und aus Einschlüssen niederrheinischer Basalte . . . . .	493
32. <i>H. E. Boeke</i> , Isotrimorphismus von Carnallit und Bromcarnallit . . . . .	494
33. <i>A. Johnsen</i> , zur Symmetrie des Wulfenits . . . . .	495
34. <i>J. Königsberger</i> , Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster Doppelbrechung . . . . .	495
35. <i>W. Maucher</i> , die Erzlagerstätte von Tsumeb im Otavi-Bezirk im Norden Deutsch-Südwestafrikas . . . . .	495
<i>O. Stutzer</i> , über dasselbe . . . . .	495
<i>F. W. Voit</i> , über dasselbe . . . . .	495
36. <i>R. Schubert</i> , die nutzbaren Minerallagerstätten Dalmatiens . . . . .	496
37. <i>O. von Linstow</i> , das Kupferschieferlager in Anhalt . . . . .	497
38. <i>J. V. Zelizko</i> , das Goldvorkommen in Südböhmen . . . . .	497
39. <i>O. Stutzer</i> , Versuche über das Eindringen schmelzflüssiger Metallsulfide in Silicatgesteine . . . . .	497
40. <i>R. Michael</i> , das Manganerzvorkommen in der Nähe von Ciudad Real in Spanien . . . . .	497
41. <i>F. W. Voit</i> , Übersicht über die nutzbaren Lagerstätten Südafrikas . . . . .	498
42. <i>H. Meyensky</i> , neue Feststellungen über das Vorkommen von Diamanten in Diabasen und Pegmatiten . . . . .	500
<i>F. W. Voit</i> , Diamanten in Diabasen . . . . .	500
43. <i>K. A. Redlich</i> und <i>F. Cornu</i> , zur Genesis der alpinen Talklagerstätten . . . . .	500
44. <i>F. Cornu</i> und <i>M. Lazarevic</i> , zur Paragenesis der Kupfererze von Bor in Serbien . . . . .	501
45. <i>M. A. Nowomejsky</i> , das Vorkommen von Glaubersalz (Mirabilit) und Soolquellen am Jenissej-Flusse in Sibirien . . . . .	501
46. <i>K. Andree</i> , über den Erhaltungszustand eines Goniatiten und einiger anderer Versteinerungen aus dem Banderz des Rammelsberger Kieslagers . . . . .	502
47. <i>R. Pilz</i> , die Erzlagerstätten von Cartagena in Spanien . . . . .	502
48. <i>M. Priehäuser</i> , die Flußspatgänge der Oberpfalz . . . . .	502
49. <i>K. A. Redlich</i> , die Erzlagerstätten von Dobschau und ihre Beziehungen zu den gleichartigen Vorkommen der Ostalpen . . . . .	503
50. <i>W. Edlinger</i> , einige Bemerkungen über die Zinnerzlagerstätten des Herberton Districts in Queensland . . . . .	503
51. <i>R. Lachmann</i> , neue ostungarische Bauxitkörper und Bauxitbildung überhaupt . . . . .	504
<i>B. Lotti</i> , ostungarische und italienische Bauxite . . . . .	504
<i>J. von Szádeczky</i> , Bemerkungen zu »Neue ostungarische Bauxitkörper und Bauxitbildung überhaupt« . . . . .	504
<i>R. Lachmann</i> , Erwiderung . . . . .	504
52. <i>A. Schmidt</i> , Eisenglanz und seine Verarbeitung im Fichtelgebirge . . . . .	505
53. <i>B. Lotti</i> , die Gypse des toskanischen Erzgebirges und ihr Ursprung . . . . .	505
54. <i>F. Cornu</i> , die Mineralien der Magnesitlagerstätte des Sattlerkogels (Veitsch) . . . . .	505
55. <i>K. A. Redlich</i> , zwei neue Magnesitvorkommen in Kärnten . . . . .	505
56. <i>E. Reuning</i> , Goldbergbau in South Mahratta, insbesondere die Goldfelder zu Dharwar in Vorderindien . . . . .	505
57. <i>Rose</i> , zur Frage der Entstehung des nassauischen Roteisensteinlagers . . . . .	506
58. <i>F. Cornu</i> , recente Bildung von Smithsonit und Hydrozinkit in den Gruben von Raibl und Bleiberg . . . . .	506
59. <i>B. Förster</i> , Kalisalzlager im Ober-Elsaß . . . . .	506
60. <i>E. Kalkowsky</i> , Oolith und Stromatolith im norddeutschen Buntsandstein . . . . .	506
61. <i>K. Fröbe</i> , zur Kenntnis syenitischer Gesteinsgänge des sächsischen Erzgebirges . . . . .	508
62. <i>Chr. Welzel</i> , eingewachsene Feldspatkrystalle aus dem Fichtelgebirge. Mit 7 Textfiguren . . . . .	509
63. <i>V. Dürrfeld</i> , Mineralien von Urbeis (Weiler-Tal) und Markirch: Fahlerz, Whewellit, Bleiglanz, Flußspat . . . . .	512



durch Vertretung innerhalb der Gruppe  $Fe$ ,  $In$ ,  $Tl$ ; die Wirkung ist ungefähr proportional der Atomgewichtsänderung. Entgegengesetzt sind die Wirkungen beim Ersatz von  $In$  durch  $Tl$  denen beim Ersatz von  $NH_4$  durch  $Cs$ , von  $Cl$  durch  $Br$ , von  $Fe$  durch  $In$ , oder von  $Rb$  durch  $NH_4$ .

c) Molekularvolumina, Axenconstanten und Verhältnisse der Molekularentfernungen: Im Hinblick auf das Molekularvolumen und die Verhältnisse der Molekularentfernungen bilden die Alkalien die Reihe:  $K$ ,  $NH_4$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ , wobei  $NH_4$  nahe dem  $Rb$  steht. Vertretung beeinflusst hauptsächlich die  $\chi$ - und  $\psi$ -Werte. Eine besondere Vergrößerung in allen drei Axenrichtungen verursacht die Substitution von  $Br$  für  $Cl$ , eine Tatsache, die wahrscheinlich eine symmetrische Stellung der Halogenatome im Molekül andeutet. Innerhalb der Gruppe  $Fe$ ,  $In$  und  $Tl$  hat Vertretung nur eine geringe Wirkung auf das Molekularvolumen und die Verhältnisse der Molekularentfernungen. Sie zeigt sich hauptsächlich bei den  $\omega$ -Werten.  $In$  und  $Tl$  sind enger miteinander verwandt als  $Fe$  und  $In$ .

In dieser Beziehung lassen die Axenconstanten auf keine endgültigen Resultate schließen.

5) In den oben betrachteten complexen Salzen des Indiums und Thalliums ist der Krystallwassergehalt um so kleiner, je größer das Atomgewicht des Alkalis ist. Auch ist das Verhältnis  $RX:MX_3$  im Salz um so kleiner, je größer das Atomgewicht des Alkalis ist. Allgemein ist das Verhältnis  $RX:MX_3$  bei den Indiumchloriden kleiner als bei den entsprechenden Thalliumchloriden; dasselbe gilt für die Thalliumbromide und entsprechenden Indiumbromide. Die relativen Concentrationen der complexen Ionen in Indium- und Thalliumsalzlösungen sind wichtig für die Bestimmung der Stabilität der verschiedenen Salze.

An dieser Stelle spreche ich auch Herrn Hugh Marshall, Professor an der Universität College, Dundee, in dessen Laboratorium der größte Teil dieser Untersuchung ausgeführt wurde, meinen innigsten Dank aus für die Erlaubnis der Benutzung des notwendigen Materials und für sein Interesse an der Untersuchung.

Department of Geology and Mineralogy, University of Manitoba  
Winnipeg.

N.B. For Enala, see Zeitschr. f. Kryst. u. Mineral.  
49, 6, 662.



2.  
ÜBER DIE BINÄREN SYSTEME DES NATRIUMMETASILICATS MIT  
LITHIUM-, MAGNESIUM-, CALCIUM-, STRONTIUM- UND BARIUM-  
METASILICAT; DES LITHIUMMETASILICATS MIT KALIUM-, MAGNE-  
SIUM-, CALCIUM-, STRONTIUM- UND BARIUMMETASILICAT; UND  
ÜBER DAS DREISTOFFSYSTEM  $\text{Na}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ .

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT  
ZU GÖTTINGEN

VORGELEGT

VON

**ROBERT C. WALLACE**

AUS ORKNEY IN SCHOTTLAND.

---

GÖTTINGEN 1909.

---

HAMBURG UND LEIPZIG  
VERLAG VON LEOPOLD VOSS

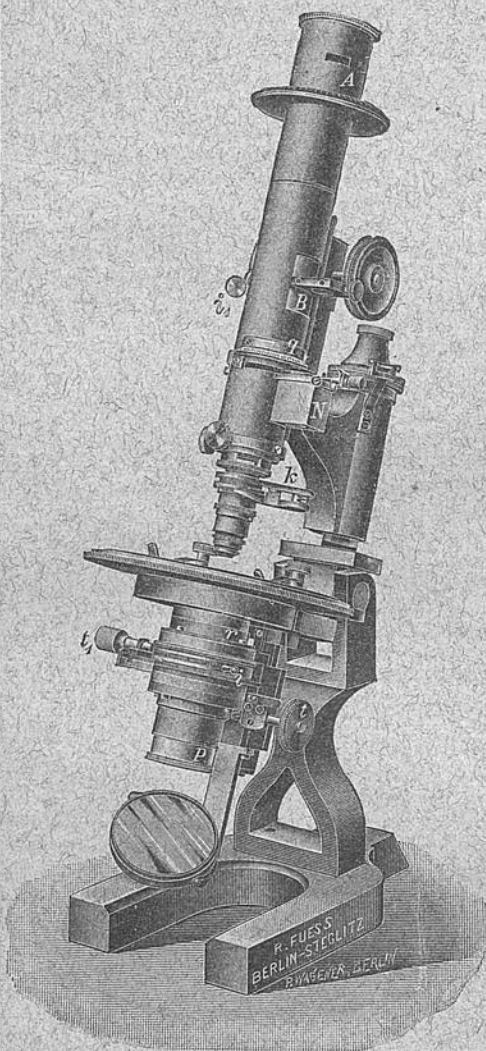
1909.



# R. FUESS

Mechanisch-optische  
Werkstätten

STEGLITZ BEI BERLIN



Neues Mikroskop, Modell Ia. C. Leiss, Zeitschrift für  
Krystallographie 44, 264, 267 1908

ungsapparates in Verbindung mit dem großen Polarisator sind: a) höhere Licht-  
stärke, b) größerer Objektstand, c) Fortfall der Kondensorausschaltung für  
konvergentes Licht. Die übliche Aus- und Einschaltung des Linsensatzes für  
konvergentes Licht ist also völlig entbehrlich, denn man kann nunmehr vom  
schwächsten Objektiv (z. B. Nr. 0) zum stärksten Objektiv (Öl-Immersion) über-  
gehen, ohne in den meisten Fällen überhaupt am Kondensor etwas stellen  
oder ändern zu müssen. — — Katalog Nr. 132 über mineralogische und kry-  
stallographische Instrumente auf Wunsch gratis.

## Abteilung I.

Apparate und Instrumente für  
mineralogische u. physikalische  
Untersuchungen wie:

Mikroskope mit festen und  
gleichzeitig rotirenden Nicols.

Polarisations-  
und Achsenwinkelapparate.  
Goniometer, verschiedenster  
Art.

Theodolitgoniometer nach  
V. Fedorow.

Krystallrefraktometer, Flüssigkeitsrefraktometer,  
Spektrometer.

Heliostaten, Kathetometer,  
Sphärometer.

Krystallpräparate, Dünnschliffe,  
Prismen u. Linsen. (Herstellung  
derselben aus eingesandtem  
Material.)

Schleif- u. Schneidemaschinen  
etc.

Projektionsapparate für objek-  
tive Darstellung aller im Unter-  
richtsgebiete der Physik, Chemie,  
Mineralogie, Krystallographie u.  
anderer wissenschaftl. Diszipli-  
nen vorkommenden Objekten  
und Erscheinungen.

Dieses neue Modell unter-  
scheidet sich von den übrigen,  
bisher gebräuchlichen Mikrosko-  
pen hauptsächlich durch seinen  
Beleuchtungsapparat und seine  
polarisierende Vorrichtung. Als  
Beleuchtungsapparat besitzt das  
Instrument den modernen gro-  
ßen Abbe'schen und als Polari-  
sator kommt ein großes Ahrens's-  
ches Prisma zur Anwendung,  
welches eine vollwertige Aus-  
nützung des Abbe'schen Konden-  
sors gestattet. **Die besonderen  
Vorteile** des großen Beleuch-

Sämtliche Instrumente meist am Lager.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1909.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. TAMMANN.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung . . . . .	5
Das System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—CaSiO}_3$ . . . . .	6
Das System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SrSiO}_3$ . . . . .	12
Das System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—BaSiO}_3$ . . . . .	15
Das System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Li}_2\text{SiO}_3$ . . . . .	17
Das System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—MgSiO}_3$ . . . . .	20
Das System $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{—Li}_2\text{SiO}_3$ . . . . .	22
Das System $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{—CaSiO}_3$ . . . . .	24
Das System $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{—MgSiO}_3$ . . . . .	28
Das System $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{—BaSiO}_3$ . . . . .	31
Das System $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{—SrSiO}_3$ . . . . .	34
Das Dreistoffsystem $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . . . . .	36
Übersicht der Krystallisation in dem System $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . .	47
Über die Wirkung der Mineralisatoren . . . . .	48
Zusammenfassung . . . . .	50



## Einleitung.

Die experimentelle Petrographie bedarf, worüber man wohl einig ist, vor allen Dingen als Unterlage einer Kenntnis der Zustandsdiagramme der einfachen binären und ternären Systeme. Nach dieser Richtung ist in neuerer Zeit die Aufmerksamkeit mehrerer Forscher gelenkt worden. Es seien hier nur die sehr umfassenden Arbeiten von J. H. L. VOGT, C. DOELTER und A. L. DAY nebst seinen Mitarbeitern erwähnt. Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. TAMMANN habe ich eine Untersuchung verschiedener Zweistoffsysteme der Metasilicate der Alkalien und alkalischen Erden, und des Dreistoffsystems  $\text{Na}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$  vorgenommen.

Die Hauptschwierigkeit beim Studium der Krystallisation von Silicatschmelzen besteht in der Neigung der Schmelze als Glas zu erstarren. In dem Lithiummetasilicat ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) fand ich aber einen Stoff, welcher durch sein hohes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet ist, und, obgleich dieses Silicat in der Natur eine geringe Rolle spielt, so habe ich eine Reihe von Zweistoffsystemen, in welchen das  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  vorkommt, untersucht.

Ich bediente mich bei dieser Untersuchung der von TAMMANN ausgebildeten Methode der thermischen Analyse, deren Ergebnisse ich durchweg durch die mikroskopische Untersuchung der Dünn-



Sonderabdruck aus  
Zeitschrift für anorganische Chemie, Band 63.

mal aufgenommen wurden, bis auf 5° genau bestimmt werden. Die Krystallisation trat spontan, häufig auch ohne Unterkühlung ein. In diesen Fällen trat auf der Abkühlungskurve ein Haltepunkt und nicht ein Krystallisationsintervall auf.

Tabelle 1.

Gewichtsprozent CaSiO <sub>3</sub>	Molekularprozent CaSiO <sub>3</sub>	Temp. d. Beginnes der Krystallisation in °	Eutektischer Haltepunkt in °
0	0	1018	—
10	10.5	986	—
20	20.8	932	—
30	31.1	1024	—
38.8	40	1086	—
45	46.3	1091	—
50	51.6	1143	—
58.8	60	1175	—
65	66.2	1165	—
70	71.1	1132	—
75	75.9	—	1153
77.5	78.2	1258	1110
80	80.8	1394	—
85	85.6	1449	—
90	90.5	1450	—
100	100	1502	—

Die Temperatur des Endes der Krystallisation unterscheidet sich, obwohl — wie wir sehen werden — Mischkrystalle sich bilden, von der Temperatur des Beginnes der Krystallisation so wenig, daß praktisch diese Differenz nicht zu bestimmen ist. In Fig. 1 sind drei typische Abkühlungskurven, 1 und 2 von derselben Schmelze 45% CaSiO<sub>3</sub>, 3 von der Schmelze 40% CaSiO<sub>3</sub>, wiedergegeben. Die Abkühlungskurve 1 hat einen normalen Haltepunkt, obwohl, wie erwähnt, die Schmelze zu Mischkrystallen erstarrt. Auf der Abkühlungskurve 2 ist eine kleine Unterkühlung zu bemerken. Auf der Abkühlungskurve 3 tritt dieselbe noch deutlicher hervor. Als Temperatur des Beginnes der Krystallisation wurde entweder die des Haltepunktes oder die maximale Temperatur, welche nach der Unterkühlung erreicht wurde, genommen. Im Diagramm (Fig. 2) ist das Ende der Krystallisation durch die punktierte Kurve angedeutet, welche, wie erwähnt, praktisch mit der vollausgezogenen Kurve des Beginnes der Krystallisation zusammenfällt.

schliffe kontrollierte und ergänzte. Zur Herstellung der Silicateschmelzen benutzte ich die im hiesigen Institut zu metallographischen Untersuchungen dienende Apparatur, bestehend hauptsächlich in dem TAMMANNschen Kohlenofen, und den von ihm zur Herstellung von Silicateschmelzen eingeführten Probierröhren aus Kohle. Zur Temperaturmessung wurde das Thermoelement von LE CHATELIER in der hier üblichen Anordnung mit Porzellanisulationsrohr und Porzellanschutzhohr benutzt. Da aber das Porzellan des Schutzhohres von den Schmelzen stark angegriffen wurde, so schützte ich dieses durch eine dünne Schicht, entweder aus Graphit und Teer oder aus einer Mischung von 1 Teil Graphit zu 3 Teilen Bleistiftgraphit mit Gummiarabikum. Da diese Schutzmassen nicht lange Zeit der Einwirkung der Silicate stand hielten, so mußte das geschützte Thermoelement möglichst kurze Zeit mit der flüssigen Silicateschmelze in Berührung bleiben. Das Thermoelement wurde wiederholt durch Bestimmung des Schmelzpunktes des Nickels ( $1451^{\circ}$ ) und des Golds ( $1064^{\circ}$ ) geeicht.

#### Das System $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{CaSiO}_3$ .

Als Ausgangsmaterialien dienten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und gefällte, geglühte Kieselsäure von KAHLBAUM. Dieses Kieselsäurepräparat wurde vor dem Gebrauch in kleinen Portionen im Platintiegel nochmals stark geglüht. Da beim Zusammenschmelzen der gutgemengten pulverförmigen Mischung eine große Menge von  $\text{CO}_2$  entweicht, so wurde die Mischung in kleinen Portionen in das etwa  $300^{\circ}$  über dem Schmelzpunkt der Mischung erhitzte Probierröhr aus Kohle eingetragen. Nach der Abkühlung waren die so erhaltenen Produkte frei von Blasen.

Die Wärmeeffekte auf den Abkühlungskurven waren gut zu erkennen, und nur ausnahmsweise erreichte die Unterkühlung  $40^{\circ}$ . Gewöhnlich überschritt die Unterkühlung nicht  $12^{\circ}$ , und häufig blieb die Temperatur bei der Krystallisation etwa 100—120 Sek. konstant. Große Schwierigkeit ergab sich bei den Versuchen mit Mischungen, welche mehr als 70%  $\text{CaSiO}_3$  enthielten, wegen der großen Geschwindigkeit mit welcher sie das Porzellan des Schutzhohres bei Temperaturen von etwa  $1500^{\circ}$  angriffen. Es war jedoch möglich mit einer Umhüllung von Graphit und Teer das Schutzhohr zu schützen, wenn das Thermoelement erst kurz vor dem Eintritt der Krystallisation in die Schmelze getaucht wurde. Der Beginn der Krystallisation konnte aus den Abkühlungskurven, die immer fünf-



der primären Ausscheidung entsprechende Knick nicht zu finden, vielleicht weil hier die Kurve des Beginnes der primären Kristallisation sehr steil verläuft, und die Menge, die sich zu Anfang ausscheiden sollte, sehr gering ist. Nur der Haltepunkt bei  $1153^{\circ}$  war mit Sicherheit zu konstatieren. Aus den Abkühlungskurven der Schmelze mit  $77.5\%$   $\text{CaSiO}_3$  folgt also, daß zwischen ungefähr  $70\text{--}80\%$   $\text{CaSiO}_3$  eine Mischungslücke existiert. Die Schmelzen

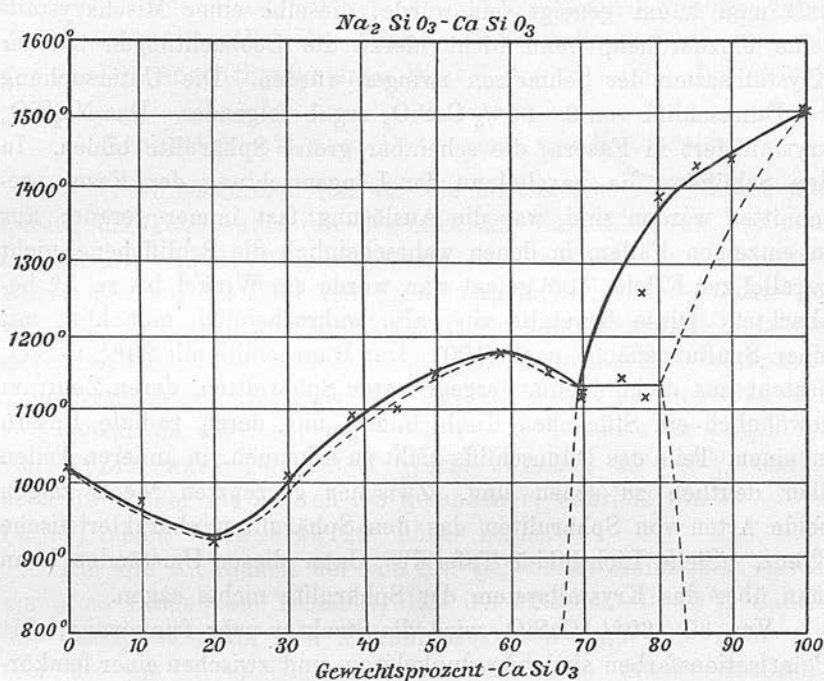


Fig. 2.

zwischen  $80$  und  $100\%$   $\text{CaSiO}_3$  kristallisieren wieder bei einer konstanten Temperatur.

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{CaSiO}_3$  geben also zwei Reihen von Mischkristallen, welche durch eine Lücke, die zwischen  $70$  und  $80\%$   $\text{CaSiO}_3$  liegt, voneinander getrennt sind.

Die Mischungen von  $\text{CaSiO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kristallisieren durchweg gut und wurden bei der gewöhnlichen Abkühlungsgeschwindigkeit nie als Gläser erhalten. Die Schmelzen von  $30\text{--}58.8\%$   $\text{CaSiO}_3$  kristallisierten als eine feinkörnige Masse, deren optische Eigenschaften schwer zu bestimmen waren. Die anderen Produkte bestanden aus makroskopischen Kristallen. Die Kristallkonglo-

Von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bis zu Schmelzen mit etwa 70%  $\text{CaSiO}_3$  krystallisieren aus den Schmelzen Mischkrystalle, deren Zusammensetzung sich von der der Schmelze nicht merklich unterscheidet, da die Temperaturen des Beginnes und des Endes der Krystallisation sich nicht merklich voneinander unterscheiden. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation hat ein Minimum bei etwa 20%  $\text{CaSiO}_3$ , und

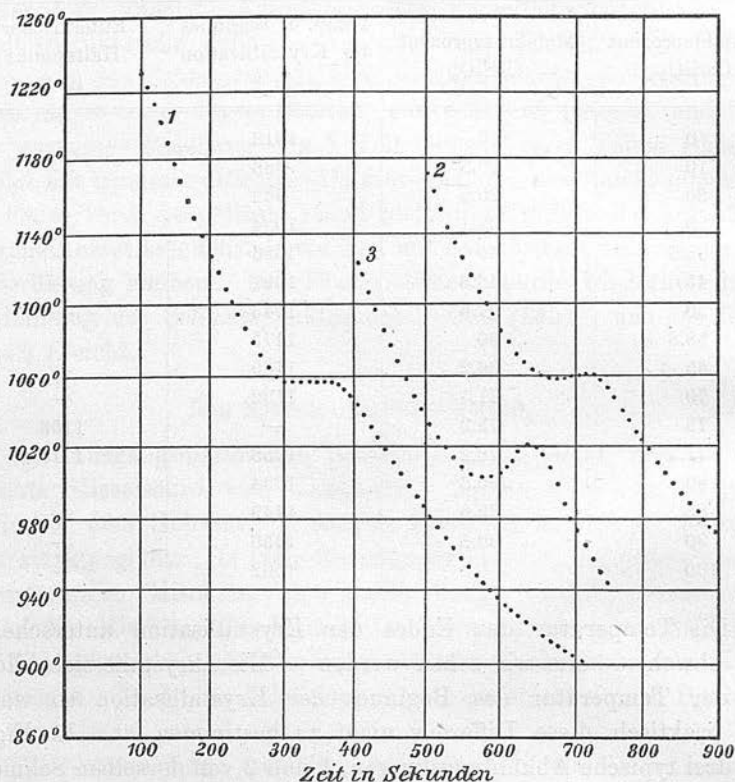


Fig. 1.

ein Maximum, welches zwischen 50—60%  $\text{CaSiO}_3$  liegt. Dem Minimalpunkte scheint eine annehmbare Formel nicht zu entsprechen, während dem wahrscheinlichen Maximalpunkte 58.8%  $\text{CaSiO}_3$  die Formel  $2\text{Na}_2\text{SiO}_3, 3\text{CaSiO}_3$  entspricht. Ob aber die Krystalle dieser Zusammensetzung als Verbindung anzusehen sind, muß dahingestellt werden.

Die Abkühlungskurve der Schmelze 77.5%  $\text{CaSiO}_3$  zeigt außer einem Knickpunkte, der dem Beginn der Krystallisation entspricht, noch einen Haltepunkt. Bei der Schmelze mit 75%  $\text{CaSiO}_3$  war der

Die nun folgenden Konglomerate von 85—100%  $\text{CaSiO}_3$  bestehen aus untereinander sehr ähnlichen Prismen, welche sowohl zueinander parallel angeordnet sind, als auch fächerförmige Aggregate bilden. Pseudowollastonit zeigt sich nach ALLAN, WHITE und WRIGHT,<sup>1</sup> sowie nach DAY und SHEPHARD<sup>2</sup> durch eine ziemlich hohe Doppelbrechung und einen ganz minimalen Auslöschungswinkel. Hiermit stimmen meine Beobachtungen überein. Bei den Nahlaltigen Pseudowollastonitkrystallen wurden häufig Zwillinge, deren Zwillingsene parallel der Länge der Krystalle verläuft, und mit der Auslöschungsrichtung einen Winkel von  $2^\circ$  bildet, beobachtet.

#### Vergleich mit dem Diagramm von KULTASCHEFF.

N. V. KULTASCHEFF<sup>3</sup> hat für die Mischungen von  $\text{NaSiO}_3$  und  $\text{CaSiO}_3$  die Temperatur des Beginnes der Krystallisation bestimmt und in der früher üblichen Weise aus der Zahl der erhaltenen Kurvenäste auf die Zahl von Verbindungen der beiden Silicate geschlossen. Diese früher übliche Methode kann bekanntlich zu unsicheren Resultaten führen. Die von KULTASCHEFF bestimmten Temperaturen des Beginnes der Krystallisation unterscheiden sich von denen, die ich fand, um höchstens  $30^\circ$ , und zwar liegen die von KULTASCHEFF gefundenen Werte zwischen 20—40%  $\text{CaSiO}_3$  etwa  $30^\circ$  höher als die von mir gefundenen, während von 50—70%  $\text{CaSiO}_3$  meine Werte etwa  $20^\circ$  höher liegen.

Für die Richtigkeit der von mir gegebenen Auffassung spricht vor allen Dingen die Tatsache, daß ich zwischen 0—70%  $\text{CaSiO}_3$  nur Haltepunkte auf den Abkühlungskurven fand. Es muß sich hier um die Krystallisation einer lückenlosen Mischkrystallreihe handeln. Ob man mit KULTASCHEFF die dem Maximum der Schmelzkurve entsprechende Krystallart von der Zusammensetzung  $2\text{NaSiO}_3 \cdot 3\text{CaSiO}_3$  als Verbindung ansprechen soll, muß dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist die von KULTASCHEFF als Verbindung angesprochene Krystallart  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{CaSiO}_3$  als solche zu streichen, da sie nur ein Glied einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen ist, welche weder durch Maximum, Minimum noch Wendepunkt auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation ausgezeichnet ist. Wie man sieht, sind ein geringer Fehler in der Bestimmung der Temperatur

<sup>1</sup> Wollastonite und Pseudowollastonite. *Amer. Journ. Sc.* 171 (1906), 21.

<sup>2</sup> Lime Silica Series of Minerals. *Amer. Journ. Sc.* 172 (1906), 22.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 35 (1903), 187.

merate waren durch Herstellung in Kohlenröhren durchweg gefärbt und änderten allmählich ihre Farbe von braun ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) bis zu grauweiß ( $\text{CaSiO}_3$ ).

Jedes Konglomerat besteht aus unter sich homogenen Krystallen, wenn seine Zusammensetzung nicht in die Mischungslücke zwischen etwa 70 und 80%  $\text{CaSiO}_3$  fällt, doch ändert sich der Habitus der Krystalle in der Mischkrystallreihe von 0—70%  $\text{CaSiO}_3$  so sehr, daß man kaum geneigt sein würde, dieselbe einer Mischkrystallreihe einzuordnen, wenn nicht hierzu die Beobachtungen bei der Krystallisation der Schmelzen zwingen würden. Die Untersuchung der Dünnschliffe von 0—65%  $\text{CaSiO}_3$  ergab folgendes. Das  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  krystallisiert in Fasern, die scheinbar große Sphärolite bilden. In den Schliffen, die parallel zu der Längenrichtung der Fasern geschnitten worden sind, war die Auslösung fast immer gerade; nur in einzelnen Fällen, in denen wahrscheinlich die Schliffebene nicht parallel zur Fläche (100) gelegt war, wurde ein Winkel bis zu  $5^\circ$  beobachtet. Diese Krystalle sind also wahrscheinlich monoklin, mit einer Spaltungsfläche nach (100). Der Dünnschliff mit 20%  $\text{CaSiO}_3$  besteht aus dicht aneinandergedrängten Sphäroliten, deren Zentrum gewöhnlich ein Stückchen Kohle bildet, und deren radiale Fasern in einem Teile des Dünnschliffs nicht zu erkennen, in anderen Teilen aber deutlich zu sehen sind. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen beide Arten von Sphäroliten das den Sphäroliten charakteristische Kreuz. (Siehe Lichtbild 1 Tafel I). Unter diesen Umständen kann man über das Krystallsystem der Sphärolite nichts sagen.

Von 30—60%  $\text{CaSiO}_3$  wird die Struktur sehr feinkörnig. Die Polarisationsfarben sind hier dunkelgrau, und zwischen einer feinkörnigen Menge sieht man dendritische Krystalliten. Im Dünnschliff mit 65%  $\text{CaSiO}_3$  sind ausschließlich regelmäßige in derselben Richtung gestreckte Krystalle mit einer sehr niedrigen Polarisationsfarbe und sechsseitigen Umrissen zu sehen. (Siehe Lichtbild 2, Tafel I.)

Bei 70%  $\text{CaSiO}_3$  kommt ein neuer Krystalltypus zum Vorschein, nämlich lange, unregelmäßige Prismen mit ziemlich hohen Polarisationsfarben, umgeben von schwach doppelbrechenden Körnern. Diese neue Krystallart, welche in allen folgenden  $\text{CaSiO}_3$ -reicheren Schliffen zu beobachten ist, ist aller Wahrscheinlichkeit nach als Pseudowollastonit anzusprechen. Die Menge dieses Pseudowollastonits nimmt von 70—85%  $\text{CaSiO}_3$  zu, während die Menge der schwach doppelbrechenden Körner abnimmt und bei 85%  $\text{CaSiO}_3$  verschwindet. (Siehe Lichtbild 3, Tafel I.)



Die Unterkühlungen beim Beginn der Krystallisation sind in der Tabelle 2 verzeichnet.

Tabelle 2.

Gewichts- prozent $\text{SrSiO}_3$	Molekular- prozent $\text{SrSiO}_3$	Beginn der Krystallisation in °	Unterkühlung auf den Ab- kühlungskurven in °		
			1	2	3
0	0	1018	0	4	6
10	7.1	889	40	6	2
20	15.8	875	16	12	6
30	24.2	914	12	1	7
35	28.7	907	0	0	6
40	33.2	930	0	5	2
50	42.7	960	5	10	8
60	52.9	986	0	6	7
70	63.4	1180	0	0	0
80	74.9	1312	0	0	2
90	87	1454	0	0	0
100	100	1529	0	0	0

Man sieht, daß auf verschiedenen Abkühlungskurven für dieselbe Mischung die Unterkühlung ziemlich verschieden ist, und daß der Betrag der Unterkühlung mit wachsendem  $\text{SrSiO}_3$ -Gehalt abnimmt. Auf allen Abkühlungskurven wurde nur ein thermischer Effekt, der eben erwähnte Haltepunkt, gefunden.

Von den  $\text{NaSiO}_3$ — $\text{SrSiO}_3$ -Mischungen wurde bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit nur die Mischung mit 50%  $\text{SrSiO}_3$  bei der ersten Abkühlung als Glas, mit wenigen weißen Sphäroliten, die unregelmäßig in dem Glas verteilt waren, erhalten. Hierbei war auf der Abkühlungskurve kein thermischer Effekt zu beobachten. Bei dem zweiten Erhitzen dieser Masse oberhalb dem Schmelzpunkt und der darauffolgenden Abkühlung wurde aber mit einer Unterkühlung von 5° ein deutlicher Haltepunkt beobachtet, und die mikroskopische Untersuchung des Dünnschliffes ergab das Bild einer durch und durch krystallisierten felsitähnlichen Masse. Dieselbe Struktur wurde auch in den Schliffen von 40 und 60%  $\text{SrSiO}_3$  beobachtet.

Die Wirkung von  $\text{SrSiO}_3$  auf das Porzellan des Schutzrohres war bei weitem nicht so stark wie bei  $\text{CaSiO}_3$ , und die benutzte Paste von Teer und Graphit zum Schutz des Thermoelementes konnte ohne Erneuerung zu drei oder vier Schmelzen benutzt werden. Der von STEIN angegebene Schmelzpunkt des  $\text{SrSiO}_3$  erwies

des Beginnes der Krystallisation (Pt.B im Diagramm von KULTASCHIEFF) und die merkwürdige Veränderung des Habitus der Krystalle in der lückenlosen Mischkrystallreihe von 0—65 %  $\text{CaSiO}_3$  die Ursache gewesen, welche KULTASCHIEFF zur Annahme der nicht haltbaren Verbindung geführt haben.

### Das System $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{SrSiO}_3$ .

Zur Darstellung dieser Mischungen wurden  $\text{SrCO}_3$  (KAHLBAUM),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  als Ausgangsmaterialien benutzt. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation in dem Zustandsdiagramm (Fig. 3) hat

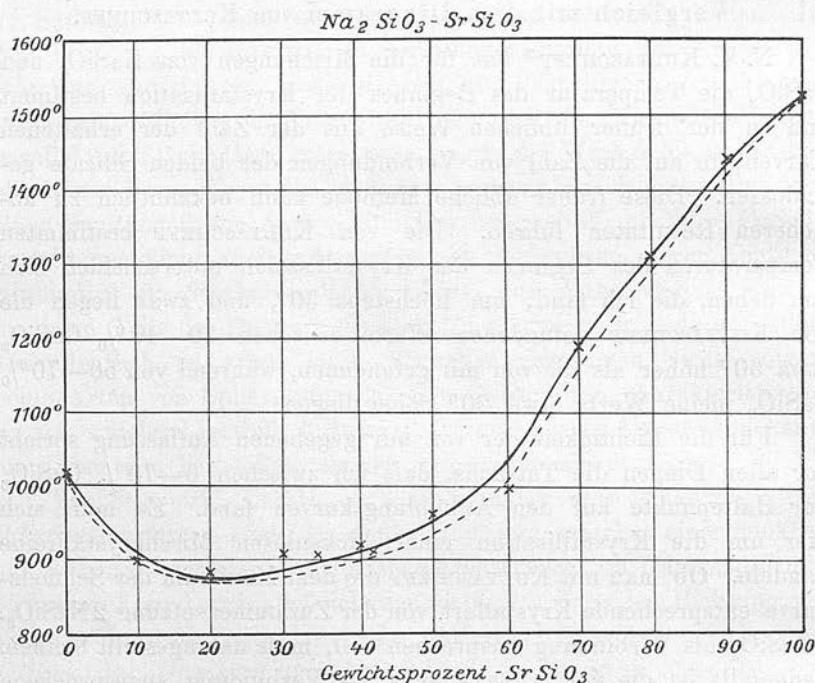


Fig. 3.

ein Minimum bei etwa 20%  $\text{SrSiO}_3$ . Die Temperatur dieses Minimums liegt bei 875°. Die Krystallisation vollzieht sich hier wie bei der  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{CaSiO}_3$ -Reihe, bei praktisch derselben Temperatur, so daß auf den Abkühlungskurven immer ein Haltepunkt von 30 bis 120 Sekunden Zeitdauer auftritt, und zwar nimmt die Zeitdauer wegen steigender Abkühlungsgeschwindigkeit mit wachsendem  $\text{SrSiO}_3$ -Gehalt stark ab.

sich als viel zu niedrig. Auch konnte bei der von STEIN<sup>1</sup> angegebenen Temperatur kein thermischer Effekt beobachtet werden. Der Schmelzpunkt von  $\text{SrSiO}_3$  liegt bei  $1529^\circ$ .

Die krystallisierten Produkte zeigten infolge des Kohlegehaltes eine allmähliche Änderung in der Farbe von braun beim  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bis zu grau beim  $\text{SrSiO}_3$ . Die Härte nahm von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  zu  $\text{SrSiO}_3$  allmählich zu. Makroskopisch war die charakteristische Struktur des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , gekennzeichnet durch fächerförmig angeordnete Prismen, bis zu 35%  $\text{SrSiO}_3$  zu verfolgen. Bei 30%  $\text{SrSiO}_3$  war der Zusammenhang der Aggregaten ein sehr loser, so daß das Konglomerat leicht zerbricht. Von 45%  $\text{SrSiO}_3$  bis 60%  $\text{SrSiO}_3$  hatten die Konglomerate ein porzellanartiges Aussehen. Von 70–100%  $\text{SrSiO}_3$  bestanden sie aus feinen fächerförmig angeordneten Prismen und hatten einen glänzenden Bruch.

Mikroskopisch untersucht zeigte jeder Schliff eine vollkommene homogene Struktur. Nach dem Krystallhabitus kann man die Mischungsreihe in drei Gebiete teilen: 1. Von 0–35%  $\text{SrSiO}_3$  bewahren die Krystalle die optischen Eigenschaften von  $\text{NaSiO}_3$ , 2. von 40–65%  $\text{SrSiO}_3$  sind die Krystalle außerordentlich klein, so daß man die Frage, ob sie dem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - oder dem  $\text{SrSiO}_3$ -Habitus ähnlicher sind, nicht entscheiden kann, und 3. von 70–100%  $\text{SrSiO}_3$  sind die Krystalle dem  $\text{SrSiO}_3$  ganz ähnlich.

In dem ersten Gebiet beobachtet man eine allmähliche Abschwächung der Polarisationsfarben der gerade auslöschenden Prismen mit wachsendem Gehalt an  $\text{SrSiO}_3$ . Im zweiten Gebiet bestanden die Konglomerate, wie erwähnt, aus rudimentären Krystallen, zwischen denen kein Glas zu finden war. Der Dünnschliff mit 40%  $\text{SrSiO}_3$  enthielt nur kleine Krystalliten, die jedoch unter sich regelmäßig gruppiert waren, so daß bestimmte Felder zugleich auslöschten. Die Dünnschliffe mit 50%  $\text{SrSiO}_3$  und 60%  $\text{SrSiO}_3$  enthielten schmale Prismen, an die noch feinere Prismen unter einem Winkel von etwa  $120^\circ$  ansetzten, so daß durch Schneiden der Prismen untereinander sechseckige Felder entstanden. In mancher Beziehung waren diese Konglomerate den des bereits beschriebenen Produktes mit 65%  $\text{CaSiO}_3$  ähnlich.

Im letzten Gebiet 70–100%  $\text{SrSiO}_3$  bestanden die Schliffe aus Prismen vom Habitus des  $\text{SrSiO}_3$ .  $\text{SrSiO}_3$  ist dem  $\text{CaSiO}_3$  in krystallographischer Beziehung ziemlich ähnlich. Die Doppelbrechung des

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 55 (1907), 159.

in groben Prismen, oder in feineren zu fächerförmigen Aggregaten verbundenen Nadeln krystallisierten  $\text{SrSiO}_3$  ist recht stark. Im allgemeinen ist die Auslöschung dieser Prismen gerade: nur in einzelnen Fällen weicht der Auslöschungswinkel bis zu  $8^\circ$  von  $0^\circ$  ab. Die Krystalle sind offenbar monoklin, entwickelt nach (100). Mit Zunahme des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Gehaltes werden diese Prismen schmaler, wie bei 90%  $\text{SrSiO}_3$ , und die Doppelbrechung nimmt mit zunehmendem  $\text{NaSiO}_3$ -Gehalt ab.

### Das System $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{BaSiO}_3$ .

Die thermische Analyse dieses Systemes, zu dessen Darstellung  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  als Ausgangsmaterialien benutzt wurden, ergab, daß die Schmelzen zu einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen erstarren. Auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation findet sich ein Minimum, welches bei ungefähr 40%  $\text{BaSiO}_3$  liegt. Der Schmelzpunkt des  $\text{NaSiO}_3$  wird durch Zusatz von  $\text{BaSiO}_3$  weniger erniedrigt, als durch Zusatz von  $\text{SrSiO}_3$ . Bei dem System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{SrSiO}_3$  liegt das Minimum auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation bei 15.8 Molekularprozent  $\text{SrSiO}_3$ : bei  $\text{NaSiO}_3$ — $\text{BaSiO}_3$  bei etwa 27.4 Molekularprozent  $\text{BaSiO}_3$ .

Bei der Krystallisation fand nur ausnahmsweise Unterkühlung statt. Die Abkühlungskurven der Schmelze 30%  $\text{BaSiO}_3$  und der Schmelzen von 50—80%  $\text{BaSiO}_3$  zeigten Temperaturintervalle, die  $60^\circ$  nicht überschritten, und die übrigen Abkühlungskurven Haltepunkte; bei den meisten Schmelzen fällt also das Ende der Krystallisation praktisch mit dem Beginn zusammen.

In dem Konzentrationsgebiet von 50—70%  $\text{BaSiO}_3$  gelang es nur mit Schwierigkeit die Schmelzen krystallisieren zu lassen. Es kam hier häufig vor, daß der obere Teil der Schmelze krystallinisch war, während der untere glasig erstarrt hatte, und umgekehrt. Erst bei wiederholtem Schmelzen und bei fortwährendem Umrühren waren hier durch und durch krystallisierte Produkte erlangt.

Den Schmelzpunkt des  $\text{BaSiO}_3$  fand ich bei  $1490^\circ$ , während STEIN<sup>1</sup> ihn bei  $1365.5^\circ$ , also sicher zu niedrig fand.

Bis zu 40%  $\text{BaSiO}_3$  waren die krystallisierten Produkte bräunlich gefärbt und zeigten die für  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  charakteristischen Spaltungsflächen. Von 50—70%  $\text{BaSiO}_3$  waren die Produkte von feinkörniger Struktur und muschlichem Bruch. Von 70%  $\text{BaSiO}_3$  an

<sup>1</sup> l. c.



traten die für  $\text{BaSiO}_3$  charakteristischen, gut ausgebildeten Spaltungsflächen auf. Sowohl die Deutlichkeit der Ausbildung der Spaltungsflächen, wie die Gröfse der einzelnen Krystalle nahm mit wachsendem  $\text{BaSiO}_3$ -Gehalt zu. Die durch Kohle verursachte Farbe der Produkte zwischen 50—70%  $\text{BaSiO}_3$  war am hellsten und wurde dann mit wachsendem  $\text{BaSiO}_3$ -Gehalt grau, bis sie schliesslich dunkelgrau mit einem Stich ins blaue bei reinem  $\text{BaSiO}_3$  wurde.

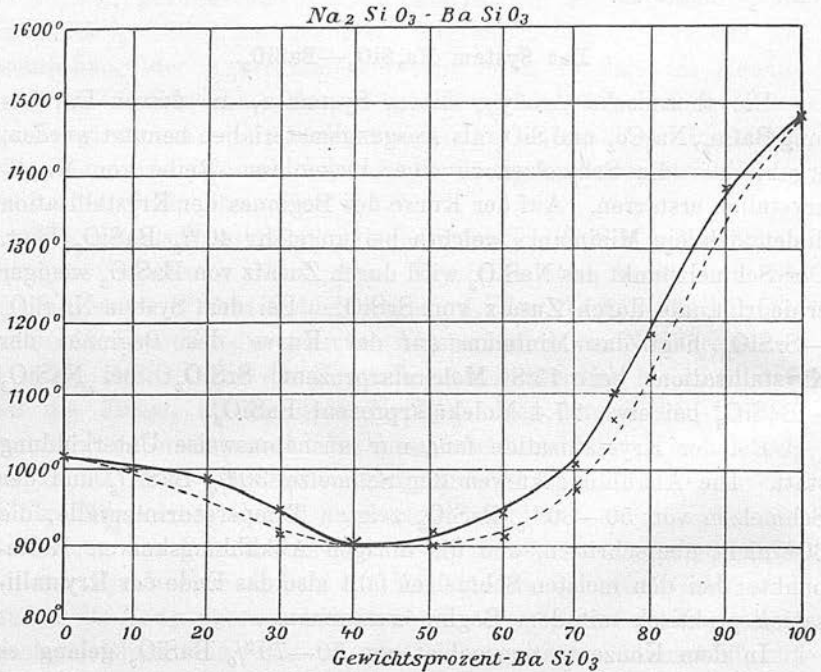


Fig. 4.

Zwischen gekreuzten Nicols zeigte das  $\text{BaSiO}_3$  sehr viel niedrigere Polarisationsfarben als das  $\text{CaSiO}_3$  oder  $\text{SrSiO}_3$ . Auf den Dünnschliffen sah man deutlich auf den grossen Krystallen von  $\text{BaSiO}_3$  ein System von der Längsrichtung der Krystalle parallelen Streifen, die sich als etwas heller von dunklerem Grunde abhoben. Sie entsprechen wahrscheinlich einer Spaltung nach (010), wenn die sehr vollkommene Spaltung in der Ebene der Dünnschliffe als eine Spaltung nach (100) angenommen wird. Die Auslöschungsrichtung fiel mit der Richtung dieser Streifen zusammen. Die einzelnen Krystalle zeigten unregelmässige Grenzen, wie die Krystallkörner in dem von STEIN beschriebenen  $\text{BaSiO}_3$ -Schliff, aber von einer zweiten

Tabelle 3.

Gewichts- prozent $\text{BaSiO}_3$	Molekular- prozent $\text{BaSiO}_3$	Anfang der Krystallisation in °	Ende der Krystallisation in °	Temperatur- intervall in °
0	0	1018	1018	—
10	6	1015	1015	—
20	12.5	995	995	—
30	19.7	947	918	29
40	27.6	908	908	—
50	36.4	929	914	15
60	46.2	961	936	25
70	57.2	1010	967	43
75	63.2	1101	1079	22
80	69.6	1187	1147	40
90	83.3	1378	1378	—
100	100	1490	1490	—

Krystallart, die nach ihm eine stärkere Doppelbrechung zeigt, war keine Spur zu finden.

Der Übergang von den Eigenschaften des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  zu denen des  $\text{BaSiO}_3$  war eine sehr allmähliche. Die Polarisationsfarben wurden schwächer nach der  $\text{BaSiO}_3$ -Seite hin, und von 50—100%  $\text{BaSiO}_3$  überschritten sie niemals ein Grau erster Ordnung.

Von 0—40%  $\text{BaSiO}_2$  bewahrten die Schiffe den fächerförmigen Krystallhabitus, der dem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  charakteristisch ist. Von 50%  $\text{NaSiO}_3$  bis 100%  $\text{BaSiO}_3$  zeigten die Dünnschliffe unregelmäßig begrenzte Tafeln, aber erst bei 80%  $\text{BaSiO}_3$  konnten die Spaltungstreifen, welche so deutlich beim  $\text{BaSiO}_3$  erscheinen, beobachtet werden.

Wie bemerkt, zeigen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{BaSiO}_3$  gerade Auslöschung. Diese gerade Auslöschung kommt auch allen ihren Mischkrystallen zu. Nur in einzelnen Fällen, bei den Dünnschliffen mit 20 und 60%  $\text{BaSiO}_3$  wurde eine maximale Auslöschungsschiefe von 8° beobachtet, offenbar, weil hier der Schnitt nicht parallel der (100) Ebene die Krystalle durchsetzte. Wir haben es hier mit einer Reihe von monoklinen Krystallen zu tun.

#### Das System $\text{NaSiO}_3$ — $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

Als Ausgangsmaterialien zur Herstellung dieser Mischungen dienten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Das  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  krystallisiert nach einer Unterkühlung von höchstens 15° zu einer schönen glimmerartigen Krystallmasse. Auch das  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  krystallisiert leicht nach

Tabelle 4.

Gewichts- prozent $\text{Li}_2\text{SiO}_3$	Molekular- prozent $\text{Li}_2\text{SiO}_3$	Beginn der Krystallisation in °	Ende der Krystallisation in °	Temperatur- intervall in °
0	0	1018	1018	—
10	13.1	975	951	24
20	25.5	881	869	12
30	36.7	831	817	14
40	47.4	786	786	—
50	57.5	813	800	13
60	67	841	841	—
65	71.5	984	984	—
70	76	1022	1022	—
75	80.2	1064	1064	—
80	84.4	1090	1090	—
90	92.4	1156	1156	—
100	100	1168	1168	—

Wie erwähnt, krystallisiert das  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  sehr schön in Form von Paketen dünner Blätter, die parallel zu den Rohrwänden angeordnet sind und parallel mit den Rohrwänden sich krümmen. Die Schlitze parallel der hochentwickelten Spaltungsfläche zeigten einen ziemlich hohen Brechungsindex und sehr hohe Doppelbrechung mit Polarisationsfarben von dritter und vierter Ordnung. Nimmt man an, daß die gutentwickelte Spaltungsrichtung mit der Ebene (100) parallel ist, so ist eine zweite deutlich nachweisbare Spaltungsrichtung parallel der Ebene (010). Die Auslöschung in bezug auf die zweite Spaltungsrichtung war gewöhnlich gerade, aber erreichte manchmal einen Winkel von  $6-7^\circ$ , wenn die Schlitze gegen die hochentwickelte Spaltungsrichtung etwas geneigt war.

Diese Eigentümlichkeiten der  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  findet man in den Mischungen bis zu  $30\%$   $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  wieder.

In den Produkten mit 90, 80 und  $70\%$   $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  trat noch eine dritte Spaltung auf, welche mit der nach (010) parallelen Spaltungsrichtung einen Winkel von  $35^\circ$  einschloß. Mit zunehmendem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Gehalt wurde die Spaltung nach (010) allmählich undeutlicher und die Doppelbrechung nahm ab, so daß sich schon bei  $40\%$   $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Polarisationsfarben der ersten Ordnung zeigten. Nur in einem Falle, bei dem Schmelzprodukt mit  $60\%$   $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  war eine abweichende Struktur zu bemerken, die vielleicht mit der etwas abnormen Lage der Temperatur des Beginnes der Krystallisation zusammenhängt. Dieses Produkt bestand aus Prismen, die in der

einer kleinen Unterkühlung von  $5^{\circ}$ . Ebenso krystallisierten mit geringer Unterkühlung die Mischungen von 10–30%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Dagegen krystallisieren die Mischungen von 50–80%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  ohne Unterkühlung. Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 10, 20 und 30%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  war ein deutlich ausgeprägtes Krystallisationsintervall zu sehen, während die Schmelzen von 40–90%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$

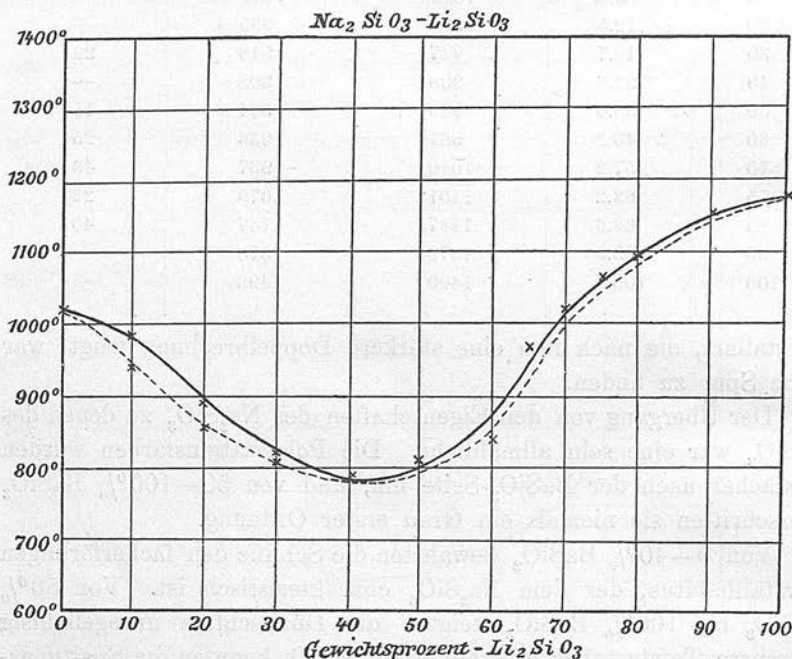


Fig. 5.

praktisch bei konstanter Temperatur krystallisierten, so daß man auf ihren Abkühlungskurven nur einen gut ausgeprägten Haltepunkt beobachtet. Wir haben also hier den Fall einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen, deren Kurve des Beginnes der Krystallisation zwischen 40–50%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  ein Minimum aufweist (Fig. 5).

Die im Kohlenrohr erhaltenen Schmelzprodukte mit 30–100%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  hatten eine konvexe Oberfläche, woraus folgt, daß die Kohlenröhre von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  nicht benetzt ist. Auch das ungeschützte Porzellanschutzhrohr wurde von den Schmelzen dieser Mischungen nur wenig angegriffen. Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß die Viskosität der  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -reicheren Schmelzen bei der Temperatur des Beginnes der Krystallisation für Silicate ungewöhnlich gering ist.



Regel strahlenförmig angeordnet waren. Makroskopisch und mikroskopisch ist die Struktur der krystallisierten Schmelzprodukte von 100—30%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  dem  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  sehr ähnlich, während bei den Mischungen mit 20 und 10%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  eine Ähnlichkeit mit dem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  zu konstatieren ist.

Das  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  ist nicht hygroskopisch. Das  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ist stark hygroskopisch. Bis 90%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  inklusive macht sich in den Mischkrystallen die Hygroskopizität des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  merkbar. Alle die Mischungen von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  bedecken sich an der Luft mit einer Haut von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Lösung.

### Das System $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{MgSiO}_3$ .

Als Ausgangsmaterialien dienten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$ . Obwohl  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{MgSiO}_3$  beide aus ihren Schmelzen gut krystallisieren, krystallisierten die Schmelzen von 20—80%  $\text{MgSiO}_3$  nicht mehr, sondern erstarren zu Gläsern, und zwar scheint die Ursache dieser Erscheinung nicht in einer Verkleinerung des spontanen Krystallisationsvermögens, sondern mehr in einer starken Abnahme der Krystallisationsgeschwindigkeit zu liegen, denn bei 20%  $\text{MgSiO}_3$

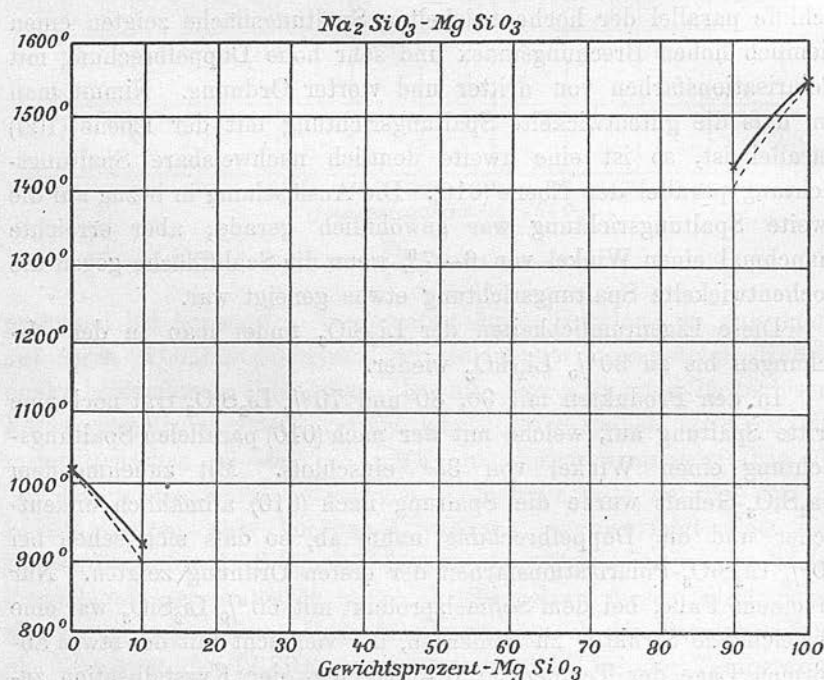


Fig. 6.

hatten sich viele Sphärolite gebildet, welche, obwohl die Temperatur der Schmelze im Laufe einer Stunde nur von 1100—800° gefallen war, sich nur bis zu einem Durchmesser von 4 mm entwickelt hatten. Auch in der Schmelze mit 30%  $\text{MgSiO}_3$  fanden sich, besonders um das Schutzrohr des Thermoelementes herum, viele kleine Sphärolite, deren Wachstumsgeschwindigkeit ebenso gering war. Die Schmelze mit 40%  $\text{MgSiO}_3$  erstarrte bei beliebiger langsamer Abkühlung, nur als Glas.

Auch bei der Schmelze mit 80%  $\text{MgSiO}_3$  hatten sich nach einer einstündigen Abkühlungsdauer von 1500—1100° im Innern des glasigen Produktes viele kleine Sphärolite mit einem Durchmesser von 0.05 mm gebildet. Die Krystallisationsgeschwindigkeit ist also in diesen Mischungen eine außerordentlich kleine.

Tabelle 5.

Gewichtsprozent $\text{MgSiO}_3$	Molekularprozent $\text{MgSiO}_3$	Anfang der Krystallisation in °
0	0	1018
10	11.9	921
20	23.3	erstarren als Glas
30	34.7	
40	44.8	
50	54.8	
60	64.6	
70	73.9	
80	82.9	1435
90	91.6	
100	100	1549

Bei den Schmelzen, wo Krystallisation stattfand, war nur ein Haltepunkt auf den Abkühlungskurven zu sehen, mit einer Unterkühlung von 12° bei der Schmelze von 10%  $\text{MgSiO}_3$ .

Die Untersuchung der Dünnschliffe ließ erkennen, daß die Mischungen von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{MgSiO}_3$  Mischkrystalle ergaben, soweit Krystallisation unter den Versuchsbedingungen erreicht werden konnte. Der Dünnschliff von 10%  $\text{MgSiO}_3$  zeigte genau die Struktur, die dem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  charakteristisch ist. Die für alle Temperaturen stabile monoklin-pyroxenische Modifikation von  $\text{MgSiO}_3$  ist nach ALLAN, WRIGHT und CLEMENT<sup>1</sup> durch ihre Entwicklung nach (100)

<sup>1</sup> Minerals of the Composition  $\text{MgSiO}_3$ . *Amer. Journ. Sc.* 172 (1906), 22.

große ist, so war es nicht ohne Interesse die binären Mischungen zweier Stoffe, von denen der eine überhaupt nicht kristallisiert und der andere durch hohes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet ist, zu untersuchen. Als Ausgangsmaterialien dienten  $K_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  und  $SiO_2$ .

Die Herstellung der Schmelzen von 100 bis zu 30%  $K_2SiO_3$  wurde außerordentlich behindert durch eine eigentümliche Wirkung derselben auf die Kohlenrohre. Beim Erhitzen auf 1050—1100° traten gewöhnlich von einem Punkte am Boden des Kohlenrohres mehrere lange Sprünge, die das Kohlenrohr durchsetzten, auf, worauf in der Regel die ganze Schmelze ausfloß. Nur bei den Schmelzen, welche nicht ausflossen, konnten einige Beobachtungen angestellt werden.<sup>1</sup>

Tabelle 6.

Gewichts- prozent $Li_2SiO_3$	Molekular- prozent $Li_2SiO_3$	Beginn der Kristallisation in °	Ende der Kristallisation in °	Temperatur intervall- in °
0	0	}	erstarrt als Glas	
10	16			
20	30			
30	42.3			
40	54.5			
50	63			
60	71.9	947	933	14
70	79.8	999	972	27
80	87.3	1112	1078	34
90	93.8	1152	1128	24
100	100	1168	1168	—

Von 100—60%  $Li_2SiO_3$  kristallisierten die Schmelzen vollständig und es konnten deutliche thermische Effekte auf den Abkühlungskurven erhalten werden. Die Schmelze mit 50%  $Li_2SiO_3$  kristallisierte nur teilweise, auch wenn man die Temperatur im Verlauf einer Stunde von 1150—800° fallen ließ. Die Schmelze mit

<sup>1</sup> Wenn  $K_2CO_3$  und  $SiO_2$  erst in einem Nickeltiegel in molekularem Verhältnis zusammengeschmolzen werden, und das dann entstandene  $K_2SiO_3$  im Kohlenrohr geschmolzen wird, ist die Wirkung der Schmelze auf das Kohlenrohr verhältnismäßig gering. Es scheint also, daß das Zerbrechen des Rohres hauptsächlich durch die Wirkung des  $K_2CO_3$  auf das Rohr verursacht wird. (Vgl. die Wirkung von  $Na_2CO_3$ , S. 38.)

charakterisiert, so daß man nur beim Drehen der Krystalle eine schiefe Auslöschung bemerken kann. In dem Dünnschliffe von  $\text{MgSiO}_3$  bestand das ganze aus Prismen mit gewöhnlich gerader Auslöschung, die jedoch in einigen Fällen eine schiefe Auslöschung bis zu  $5^\circ$  ergaben, je nach der Lage der Schlifffläche in dem Krystall. Diese Prismen waren zugespitzt von zwei Flächen, welche höchst wahrscheinlich die Flächen (111) waren, die von den oben erwähnten Verfassern in diesem Typus goniometrisch beobachtet waren. Die für diese Modifikation charakteristischen Zwillinge nach (100) war in diesem Präparat nicht zu sehen.

Der Schliff mit  $90\%$   $\text{MgSiO}_3$  war viel durchsichtiger, aber der allgemeine Habitus war derselbe wie in dem Schliff von  $\text{MgSiO}_3$ . Der Schliff bestand aus Prismen, die fast in jedem Falle gerade auslöschten. Die rechteckigen Durchschnitte dieser Prismen zeigten die Entwicklung der Pinakoide (100) und (010), aber keine deutliche Spaltung nach (110).

#### Das System $\text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

Bisher ist es nie möglich gewesen  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  zu krystallisieren. Die Schmelzen von dieser Zusammensetzung erstarrten immer als reines Glas. Da die Krystallisationsfähigkeit des  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  eine sehr

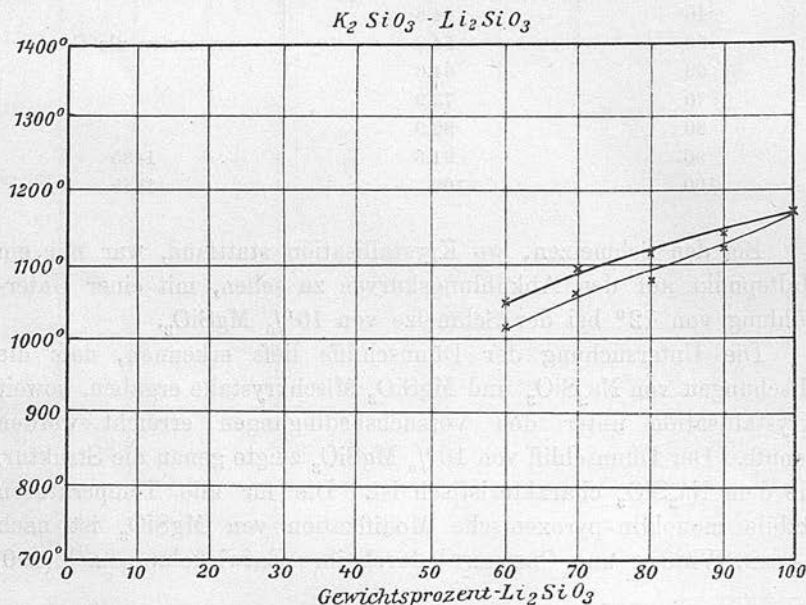


Fig. 7.



40%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  wurde auch bei dieser Abkühlungsgeschwindigkeit nur als reines Glas erhalten. Es ist also nur möglich die Schmelzen von 100—60%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  zu krystallisieren. Auf den Abkühlungskurven dieser Schmelzen finden sich kleine Krystallisationsintervalle von 20—30°, denen zu Beginn der Krystallisation bei den Schmelzen mit 90 und 80%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  eine Unterkühlung von 8° vorangeht.

Die Schmelzprodukte von 100—60%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  bestanden, wie ihre mikroskopische Untersuchung zeigte, ausschliesslich aus einer Krystallart vom Typus des  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . In diesen Krystallen waren die Spaltungsrichtungen des  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  nach (100) und (010) deutlich entwickelt. Ausserdem trat in den  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ -haltigen Mischkrystallen noch eine dritte Spaltungsrichtung auf, welche mit der Spaltungsrichtung, die parallel zu (010) läuft, einen Winkel von 45° bildete. Dieselbe Spaltungsrichtung trat, wie wir früher gesehen haben, auch in den  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Mischkrystallen auf. Die Auslöschungsrichtung war in allen diesen Krystallen gerade. Die Doppelbrechung nahm mit Zunahme von  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  ab, und die Spaltung nach (100) wurde undeutlicher.

Die Krystallisationsgeschwindigkeit ist zwischen 100—60%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  noch genügend gross, um einen thermischen Effekt auf den Abkühlungskurven zu erzeugen. Von 60—50%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  nimmt sie so schnell ab, dass in der Schmelze mit 50%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , obwohl zahlreiche Krystallisationszentren sich gebildet haben, doch der grössere Teil der Schmelze als Glas erstarrte.

Die grosse Abnahme der Krystallisationsgeschwindigkeit ist also die Ursache, dass man die Schmelze mit 50%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  nicht mehr krystallisiert erhalten kann.

#### Das System $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{CaSiO}_3$ .

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{CaSiO}_3$  mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen, in krystallisiertem Zustande nimmt jedoch  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  nur etwa 25%  $\text{CaSiO}_3$  und  $\text{CaSiO}_3$  etwa 17%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  auf. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation fällt durch Zusatz von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  steil zu niedrigeren Temperaturen. Der Schmelzpunkt des  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  wird durch Zusatz von  $\text{CaSiO}_3$  weniger stark erniedrigt. Von 40—80%  $\text{CaSiO}_3$  schliesst die Krystallisation mit einem Haltepunkt ab. Die Temperatur dieses eutektischen Haltepunktes wurde bei 979° gefunden. Die eutektische Krystallisation liegt bei 50%  $\text{CaSiO}_3$ . Bei dieser Konzentration schneiden sich die beiden Kurven des Beginnes der Krystallisation; hier hat auch die Zeitdauer der

eutektischen Krystallisation ihren maximalen Wert. In diesem eutektischen Punkte ist die Schmelze mit 50%  $\text{CaSiO}_3$  im Gleichgewicht mit zwei gesättigten Mischkrystallen, von denen der  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -reiche etwa 25%  $\text{CaSiO}_3$  und der  $\text{CaSiO}_3$ -reichere etwa 16%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  enthält. Die Konzentration dieser gesättigten Mischkrystalle wurde durch Extrapolation der Konzentrationen, bei denen die Zeitdauer Null wird, bestimmt. Bei 30%  $\text{CaSiO}_3$  hätte demnach noch ein kleiner Haltepunkt bei 979° gefunden werden müssen, doch, obwohl

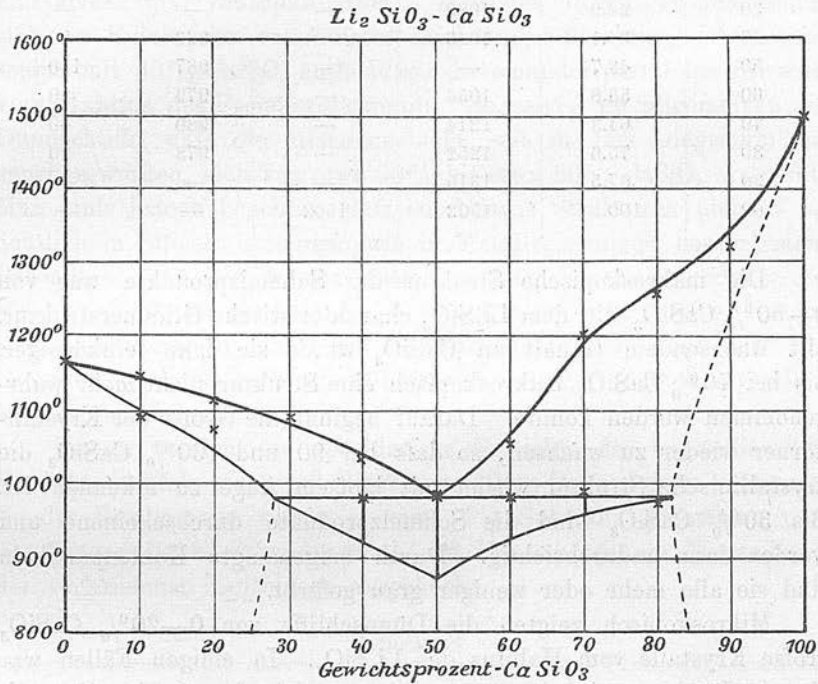


Fig. 8.

sich in dem erhaltenen Produkt ein glasig erstarrter Rest nicht fand, so trat dieser zu erwartende Haltepunkt nicht auf. Daher muß zugegeben werden, daß die aus der Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bestimmte Grenze der Mischungslücke mit 26%  $\text{CaSiO}_3$  um etwa 4% zu klein ausgefallen ist, und die fragliche Konzentration des gesättigten Mischkrystalles könnte auch etwa 30%  $\text{CaSiO}_3$  betragen. Das Ende der Krystallisation war auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 70 und 80%  $\text{CaSiO}_3$  deutlich ausgeprägt, auf der Abkühlungskurve der Schmelze mit 90% aber nicht zu bemerken.

Tabelle 7.

Gewichts- prozent CaSiO <sub>3</sub>	Molekular- prozent CaSiO <sub>3</sub>	Ausscheidung einer Krystallart		Temp. in ° des Haltepunktes	Zeit in Sekunden
		Beginn der Krystallisation	Ende		
0	0	1168	1168	—	—
10	6.4	1147	1096	—	—
20	15.9	1121	1075	—	—
30	24.9	1083	—	—	—
40	34.1	1043	—	969	90
50	43.7	—	—	987	140
60	53.8	1056	—	979	80
70	64.3	1214	—	980	40
80	75.6	1252	—	973	20
90	87.5	1315	—	—	—
100	100	1502	1502	—	—

Die makroskopische Struktur der Schmelzprodukte war von 0—50% CaSiO<sub>3</sub> die dem Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> charakteristische Glimmerstruktur. Mit wachsendem Gehalt an CaSiO<sub>3</sub> wurde sie dann feinkörniger, bis bei 70% CaSiO<sub>3</sub> makroskopisch eine Struktur nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Darauf beginnt die Größe der Krystallkörner wieder zu wachsen, so daß bei 90 und 100% CaSiO<sub>3</sub> die krystallinische Struktur wieder mit bloßem Auge zu erkennen ist. Bis 30% CaSiO<sub>3</sub> sind die Schmelzprodukte durchscheinend und werden dann undurchsichtig. Durch beigemengte Kohlenpartikeln sind sie alle mehr oder weniger grau gefärbt.

Mikroskopisch zeigten die Dünnschliffe von 0—20% CaSiO<sub>3</sub> große Krystalle vom Habitus des Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. In einigen Fällen war ein Auslöschungswinkel von 2—3° zu beobachten, aber im allgemeinen war die Auslöschung, wie bei Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, gerade. Im Dünnschliff mit 30% CaSiO<sub>3</sub> waren einige isolierte schmale Prismen zu finden, die keine Beziehung zur allgemeinen Orientierung der anderen Krystalle im Dünnschliffe hatten; diese Konglomerate von Prismen sind wohl als das Eutektikum anzusprechen. Dieses Strukturelement trat, seiner Menge nach, noch mehr bei 40% CaSiO<sub>3</sub> hervor. Der Dünnschliff mit 50% CaSiO<sub>3</sub>, welcher nach der thermischen Analyse nur aus Eutektikum bestehen sollte, enthielt nur dünne, unter sich parallel angeordnete Prismen. Ob es sich hier um zwei verschiedene Arten von Prismen handelte, was ja wahrscheinlich ist, konnte nicht festgestellt werden. In Dünnschliffen mit 60 und 70% CaSiO<sub>3</sub>, bei

denen makroskopisch keine Struktur zu beobachten war, wurden kleine, sich regellos kreuzende Prismen gefunden. Deutlich sichtbare primär gebildete Krystalle konnten hier nicht gefunden werden. Erst im Dünnschliff mit 80%  $\text{CaSiO}_3$  konnte eine primär gebildete Krystallart von einer sekundär erstarrenden Grundmasse unterschieden werden. Die primären Krystalle hatten den Habitus der grossen Prismen des Pseudowollastonits, die untereinander parallel angeordnet waren, mit hoher Doppelbrechung, gerader Auslöschung und keiner Spur von Spaltbarkeit. Zwischen diesen Prismen befand sich ein Eutektikum von äusserst feinkörniger Struktur. Der Dünnschliff mit 90%  $\text{CaSiO}_3$  enthielt nur die einander parallelen Prismen vom Habitus des Pseudowollastonits. So zeigen im allgemeinen die Dünnschliffe, dass die Mischungslücke, wie in dem Diagramm angegeben worden, sich von etwa 30% bis etwa 80%  $\text{CaSiO}_3$  erstreckt. Man muss jedoch beachten, dass eutektische Strukturen niemals so deutlich in Silicatmischungen wie in Metallegierungen hervortreten. Besonders wenn die primär ausgeschiedene Krystallart oder einer von den Komponenten des Eutektikums eine sehr grosse lineare Krystallisationsgeschwindigkeit hat, wie das  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , dann wird die Unterscheidung zwischen Eutektikum und primär gebildeten Krystallen ausserordentlich schwierig.

Ferner wurden die spezifischen Gewichte der krystallisierten Produkte mittels eines mit Wasser gefüllten Pyknometers bestimmt. Zu der Bestimmung wurde je etwa 1 g Substanz genommen und das feingepulverte Schmelzprodukt im Pyknometer zur Vertreibung der vorhandenen Luftblasen ausgekocht.

Tabelle 8.

Gewichtsprozent $\text{CaSiO}_3$	Molekularprozent $\text{CaSiO}_3$	Spezifisches Gewicht	Molekular- volumen
0	0	2.61	34.64
10	6.4	2.64	34.87
20	15.9	2.69	35.14
30	24.9	2.72	35.62
40	34.1	2.76	35.98
50	43.7	2.80	36.36
60	53.8	2.80	37.30
70	64.3	2.84	37.74
80	75.6	2.85	38.62
90	87.5	2.88	39.30
100	100	2.91	40.00



Schmelzen mit 55, 60 und 65%  $\text{MgSiO}_3$  waren gut ausgeprägte Haltepunkte bei ein und derselben Temperatur, etwa  $876^\circ$ , zu finden. Diesen Haltepunkten gehen bei den Schmelzen mit 60 und 65%  $\text{MgSiO}_3$  Knicke, bei denen die Krystallisation beginnt, voraus. Auf Grund dieser Abkühlungskurven haben wir eine Mischungslücke in der Mischkrystallreihe von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{MgSiO}_3$  anzu-

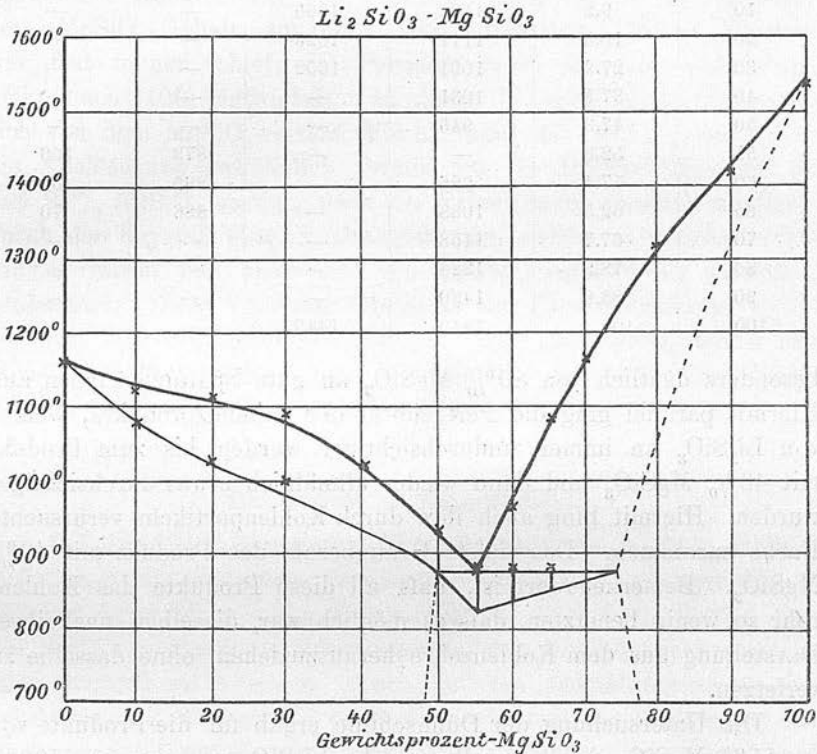


Fig. 10.

nehmen. Die Grenzen dieser Mischungslücke schätze ich auf Grundlage der Zeitdauer der Krystallisation bei  $876^\circ$  in den Schmelzen mit 55 und 60%  $\text{MgSiO}_3$ , auf 50 bis etwa 75%  $\text{MgSiO}_3$ . Allerdings fällt die Zeitdauer dieser Krystallisation in der Schmelze mit 65%  $\text{MgSiO}_3$  etwas zu groß aus, doch war bei dieser Schmelze die Abkühlungsgeschwindigkeit kleiner als in den anderen Fällen.

Die glimmerartige dem  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  eigentümliche Struktur war nur bis zu 30%  $\text{MgSiO}_3$  wahrzunehmen. Bei 40%  $\text{MgSiO}_3$  war dieselbe schon sehr feinkörnig geworden. Von hier an wurden die Schmelzprodukte allmählich immer grobkörniger und es traten wieder

In der Tabelle 8 sind die direkt bestimmten spezifischen Gewichte und die aus ihnen berechneten Molekularvolumina bezeichnet, und in Fig. 9 sind die Molekularvolumina in Abhängigkeit von dem  $\text{CaSiO}_3$ -Gehalt der Schmelzprodukte verzeichnet. Die Molekularvolumina der Konglomerate, welche aus zwei gesättigten Mischkrystallen bestehen, müssen notwendigerweise auf einer geraden

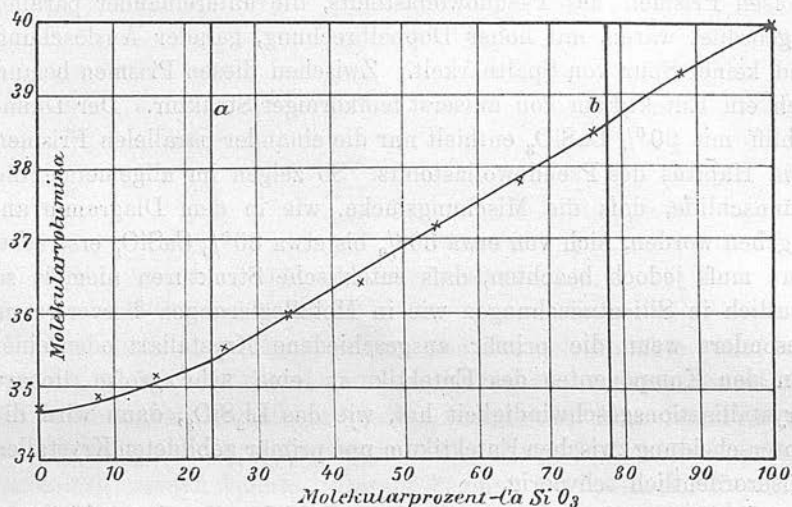


Fig. 9.

Linie liegen. Die Molekularvolumina der aus homogenen Mischkrystallen bestehenden Schmelzprodukte brauchen dagegen keine lineare Abhängigkeit von der Konzentration zu zeigen. Innerhalb der beiden Vertikalen *a* und *b*, welche die Konzentrationen der gesättigten Mischkrystalle angeben, ändert sich das Molekularvolumen in der Tat bis auf die Fehlergrenzen von  $\pm 0.06$ , proportional der Konzentration. Außerhalb der beiden Vertikalen *a* und *b* scheinen die Molekularvolumina durch schwach gekrümmte Kurven darstellbar zu sein.

#### Das System $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{MgSiO}_3$ .

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen bis zu 30%  $\text{MgSiO}_3$  findet sich ein ziemlich deutliches Krystallisationsintervall. Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 40 und 50%  $\text{MgSiO}_3$  ist nur die Temperatur des Beginnes der Krystallisation deutlich zu erkennen. Dasselbe gilt auch für die Abkühlungskurven der Schmelzen mit 70, 80 und 90%  $\text{MgSiO}_3$ . Auf den Abkühlungskurven der

wöhnlich eine schiefe Auslöschung von  $6-8^\circ$  ergaben, mit einem maximalen Betrag des Auslöschungswinkels von  $27^\circ$ . Bei dem Produkte mit  $60\%$   $\text{MgSiO}_3$  bestand der Dünnschliff hauptsächlich aus diesen breiten Prismen, zwischen denen sich ein Element feinkörniger Struktur befand, welches man wohl als das Eutektikum nehmen konnte. Von  $70\%$   $\text{MgSiO}_3$  bestanden dann die Schliffe aus einem Konglomerat von Prismen, deren Gröfse mit wachsendem  $\text{MgSiO}_3$ -Gehalt zunahm. Die Auslöschung dieser Prismen war fast immer schief; die Prismen waren also im allgemeinen nicht nach (100) entwickelt. In dieser Hinsicht unterscheiden sie sich von dem  $\text{MgSiO}_3$ -reichen Mischkrystall mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , bei denen die Auslöschung gewöhnlich gerade ist. In Dünnschliffen mit 80 und  $90\%$   $\text{MgSiO}_3$  wurden, wenn die Schnittfläche parallel zur Basis durch den Krystall ging, Spaltungsflächen, welche zueinander rechtwinklig waren und unter  $45^\circ$  die Auslöschungsrichtung schnitten, beobachtet. Diese Spaltung entspricht der Pyroxenspaltung.

Aus dem Schmelzfluß enthält man also das  $\text{MgSiO}_3$  immer nur in der monoklin pyroxenischen Modifikation und in derselben Modifikation auch seine Mischkrystalle mit  $\text{MgSiO}_3$  und  $\text{NaSiO}_3$ .

#### Das System $\text{Li}_2\text{SiO}_3-\text{BaSiO}_3$ .

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von  $0-20\%$   $\text{BaSiO}_3$  findet man ein deutliches Temperaturintervall mit geringer Unterkühlung beim Beginn der Krystallisation. Bei  $30\%$   $\text{BaSiO}_3$  war das Ende des Temperaturintervalles auf der Abkühlungskurve nicht mehr deutlich zu erkennen. Auch auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 95 und  $100\%$   $\text{BaSiO}_3$  war nur die Temperatur des Beginnes der Krystallisation erkennbar. Dagegen fanden sich auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von  $40-90\%$   $\text{BaSiO}_3$  eutektische Haltepunkte bei etwa  $880^\circ$ . Bei den Schmelzen mit 40, 50 und  $60\%$   $\text{BaSiO}_3$  schloß die Krystallisation nicht mit einem gut ausgeprägten eutektischen Haltepunkt ab, sondern an Stelle dieses zu erwartenden Haltepunktes fand sich ein Krystallisationsintervall, dessen Grenzen für die Schmelzen mit 40 und  $50\%$   $\text{BaSiO}_3$  im Diagramm verzeichnet sind. Es wäre möglich, daß diese Erscheinung durch Bildung von beim Schluß der Krystallisation übersättigten Mischkrystallen, deren Konzentration dann zwischen  $35-40\%$   $\text{BaSiO}_3$  liegen würde, verursacht wird. Die Grenzen der Mischungslücke liegen ungefähr zwischen  $35-92\%$   $\text{BaSiO}_3$ .

Tabelle 9.

Gewichts- prozent MgSiO <sub>3</sub>	Molekular- prozent MgSiO <sub>3</sub>	Ausscheidung einer Krystallart		Temp. in °	Zeit in Sekunden
		Beginn der Krystallisation	Ende		
0	0	1168	1168	—	—
10	9.2	1122	1066	—	—
20	18.3	1111	1025	—	—
30	27.9	1091	1002	—	—
40	37.5	1031	—	—	—
50	47.3	946	—	—	—
55	52.3	—	—	873	100
60	57.4	986	—	895	85
65	62.5	1088	—	886	70
70	67.7	1158	—	—	—
80	78.2	1328	—	—	—
90	88.9	1430	—	—	—
100	100	1449	1449	—	—

besonders deutlich von 80% MgSiO<sub>3</sub> an gute Spaltungsflächen auf. Hiermit parallel ging die Perlucidität der Schmelzprodukte, welche von Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> an immer undurchsichtiger wurden bis zum Produkt mit 40% MgSiO<sub>3</sub> und dann wieder allmählich etwas durchsichtiger wurden. Hiermit hing auch ihre durch Kohlenpartikeln verursachte Farbe zusammen. Das tiefste Grau besaß das Produkt mit 40% MgSiO<sub>3</sub>. Bemerkenswert ist, daß all diese Produkte das Kohlenrohr so wenig benetzten, daß es möglich war, dieselben nach ihrer Darstellung aus dem Kohlenrohre herauszuziehen, ohne dasselbe zu verletzen.

Die Untersuchung der Dünnschliffe ergab für die Produkte von 0—55% MgSiO<sub>3</sub> den Krystalltypus des Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> und von 55—100% MgSiO<sub>3</sub> den Krystalltypus des MgSiO<sub>3</sub>. Die mikroskopische Struktur wird also vor allen Dingen durch die primär sich ausscheidende Krystallart bestimmt. Das Eutektikum trat in den Produkten 55 bis 75% MgSiO<sub>3</sub> nicht deutlich hervor, was wohl dem Umstande zuzuschreiben ist, daß auch die sekundäre Krystallisation in ihrem Habitus durch die primär ausgeschiedenen Krystalle beeinflusst ist. Die Krystalle im Produkt mit 10% MgSiO<sub>3</sub> besaßen eine Spaltungsrichtung, die mit der Auslöschungsrichtung einen Winkel von 55° betrug. Mit wachsendem MgSiO<sub>3</sub>-Gehalt zerfallen die Platten in faserige Aggregate. Bei 55% MgSiO<sub>3</sub> erscheint dann eine neue Krystallart, nämlich schöne breite zugespitzte Prismen, welche ge-



Tabelle 10.

Gewichtst- prozent BaSiO <sub>3</sub>	Molekular- prozent BaSiO <sub>3</sub>	Ausscheidung einer Krystallart		Eutekt. Temp. in °	Haltepunkt Zeit in Sekunden
		Beginn der Krystallisation	Ende		
0	0	1168	1168	—	—
10	4.6	1141	1094	—	—
20	9.5	1120	1062	—	—
30	15.3	1088	—	—	—
40	21.96	1063	—	857	10
50	29.7	1011	—	881	15
60	38.8	955	—	835	20
70	49.6	912	—	860	25
75	55.9	900	—	868	30
80	62.8	985	—	877	70
85	70.5	1143	—	894	40
90	79.1	1238	—	883	25
95	88.6	1359	—	—	—
100	100	1490	1490	—	—

voneinander unterscheiden. Die primäre Ausscheidung bestand aus schmalen Fasern, die in einer noch feiner krystallisierten Grundmasse lagen. Bei 80% BaSiO<sub>3</sub> waren die primär ausgeschiedenen Krystalle breiter und zeigten viel niedrigere Polarisationsfarben. Bis zu 90% BaSiO<sub>3</sub> war die eutektische Struktur noch zu sehen, aber bei 95% BaSiO<sub>3</sub> war die Struktur ganz homogen und zeigte die dem BaSiO<sub>3</sub> eigentümlichen Eigenschaften, die schon in dem System Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—BaSiO<sub>3</sub> beschrieben worden sind, nämlich eine bemerkenswerte niedrige Doppelbrechung und eine parallele Streifung, welche eine Spaltung in den großen unregelmäßig gestalteten Krystallen andeutet.

Da der Unterschied der Dichte des Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> und BaSiO<sub>3</sub> groß ist, so war es hier besonders von Interesse, die Molekularvolumina der Mischkrystalle in Abhängigkeit von der Konzentration zu bestimmen. Diese Bestimmungen wurden wie bei der Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—CaSiO<sub>3</sub>-Reihe pyknometrisch bei 18° ausgeführt, und die Resultate sind in Tabelle 11 und in Fig. 12 dargestellt.

Die Molekularvolumina der Konglomerate, welche aus den beiden gesättigten Mischkrystallen A und B bestehen, müssen auf einer geraden Linie liegen, was auch in der Tat der Fall ist. Diese gerade Linie fällt aber mit der Verbindungslinie der Molekularvolumina des BaSiO<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> nicht zusammen, sondern wird von ihr ge-

Selbst bis 50%  $\text{BaSiO}_3$  konnte die glimmerartige dem  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  eigentümliche Struktur in den Schmelzprodukten mit bloßem Auge beobachtet werden. Bei 60%  $\text{BaSiO}_3$  bestand das Produkt aus Aggregaten von strahlenförmig angeordneten Fasern, die einen sehr hackigen Bruch ergaben. Bei 70%  $\text{BaSiO}_3$  war die Struktur feinkörnig, und von hier an traten die Spaltungsflächen von dem  $\text{BaSiO}_3$ -Typus immer deutlicher hervor. Bei 60%  $\text{BaSiO}_3$  war die

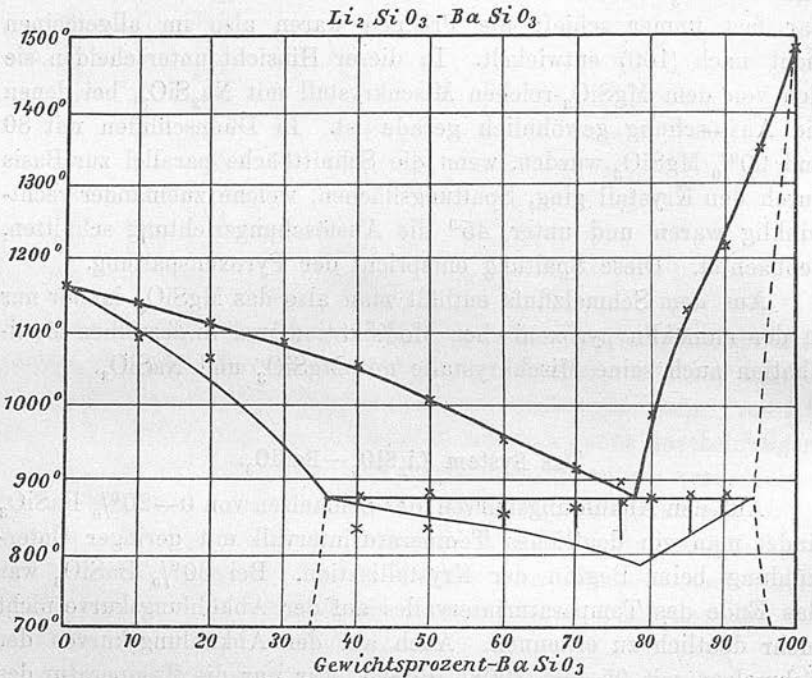


Fig. 11.

Farbe durch Kohlenpartikeln dunkelgrau und wurde mit zunehmendem Ba-Gehalt heller, bis bei 100%  $\text{BaSiO}_3$  sie bläulich grau erschien.

Von 10 bis zu 30%  $\text{BaSiO}_3$  bestanden die Dünnschliffe aus einer Krystallart, und zeigten eine Spaltung, die mit der Auslöschungsrichtung einen Winkel von 40—45° bildete. Sie kann also entweder einer pyramidalen oder Klinodomafläche entsprechen. Von 40%  $\text{BaSiO}_3$  an war eine parallele Anordnung feiner Fasern vorherrschend. Ein Unterschied zwischen primär und eutektisch krystallisierten Teilen konnte hier nicht konstatiert werden. Erst bei 70%  $\text{BaSiO}_3$  kann man primäre Ausscheidung und Eutektikum deutlich

Kurven der primären Krystallisation liegt bei 60%  $\text{SrSiO}_3$ , wo auch die Zeitdauer der Krystallisation ihr Maximum hat. Die Mischungsfähigkeit von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{SrSiO}_3$  ist also auffallend gering.

Bis 50%  $\text{SrSiO}_3$  bewahren die Schmelzprodukte den glimmerartigen Aufbau. Die Spaltbarkeit nimmt aber allmählich mit wachsendem  $\text{SrSiO}_3$ -Gehalt ab. Bei 60%  $\text{SrSiO}_3$  ist die Struktur

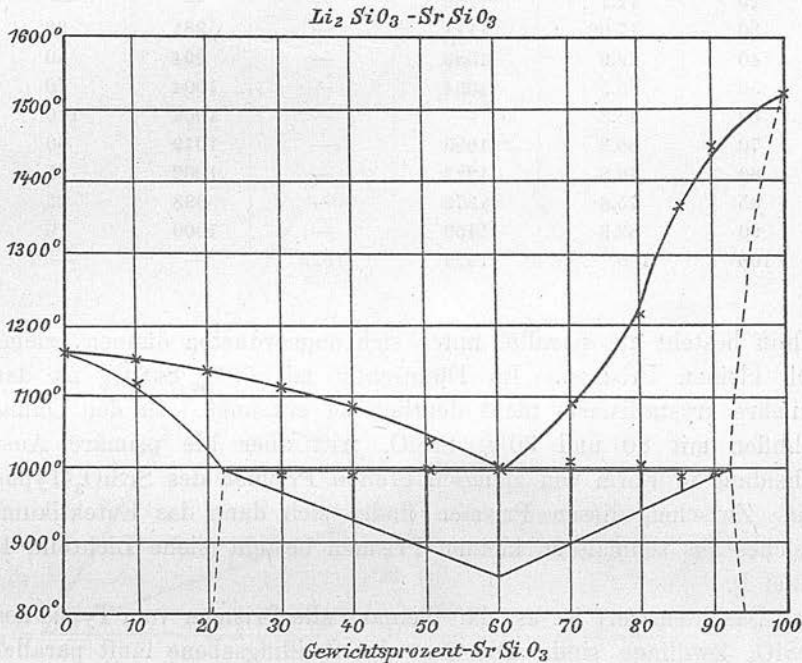


Fig. 13.

feinkörnig, aber mit dem bloßen Auge kann eine Art von strahlenförmiger Struktur beobachtet werden. Von hier ab ist das Aussehen der krystallisierten Produkte gänzlich verschieden von dem der eben beschriebenen. Die Aggregate sind kompakter und werden durchsichtiger und den früher beschriebenen  $\text{MgSiO}_3$ -reichen Krystallen in der  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Reihe ähnlich.

Erst bei 30%  $\text{SrSiO}_3$  zeigen die Dünnschliffe eine inhomogene Struktur. In dem größeren Teil der Dünnschliffe dieser Zusammensetzung wird der  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Krystallhabitus bewahrt, aber man sieht außerdem, zwischen den Krystallen vom Habitus des  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , unregelmäßig angeordnete Aggregate von kleinen Prismen. Die Menge dieser Aggregate wächst bis zu 60%  $\text{SrSiO}_3$ . Dieser Dünnschliff

Tabelle 11.

Gewichtsprozent $\text{BaSiO}_3$	Molekularprozent $\text{BaSiO}_3$	Spezifisches Gewicht	Molekular- volumen
0	0	2.61	34.64
10	4.6	2.70	36.33
20	9.5	2.80	36.47
30	15.3	2.91	37.57
40	21.9	3.17	37.07
50	29.7	3.38	37.60
60	38.8	3.50	39.51
70	49.6	3.77	40.22
80	62.8	4.02	41.77
90	79.1	4.19	44.80
100	100	4.44	48.11

schnitten. Hier wie bei den Mischkrystallen von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{CaSiO}_3$  ist also die RETGERSche Regel von der geradlinigen Abhängigkeit des Molekularvolumens bei Mischkrystallen nicht zutreffend.

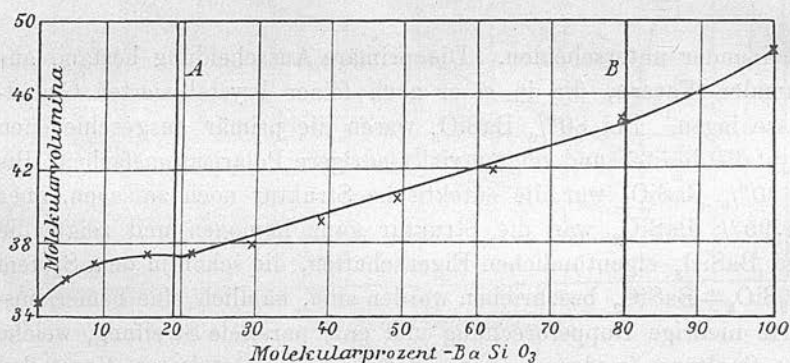


Fig. 12.

### Das System $\text{Li}_2\text{O}_3$ — $\text{SrSiO}_3$ .

Die thermischen Effekte auf den Abkühlungskurven sind hier sehr deutlich ausgeprägt, weil sowohl die primäre als auch die eutektische Krystallisation immer mit einer kleinen Unterkühlung bis etwa  $10^\circ$  eintrat. Ein deutliches Temperaturintervall ist nur auf der Abkühlungskurve von der Schmelze mit 10%  $\text{SrSiO}_3$  zu finden. Erst bei 30%  $\text{SrSiO}_3$  ist ein eutektischer Haltepunkt auf der Abkühlungskurve zu sehen, und der entsprechende Effekt kann bis zu 90%  $\text{SrSiO}_3$  verfolgt werden. Die Mischungslücke erstreckt sich also von 22 bis etwa 92%  $\text{SrSiO}_3$ . Der Schnittpunkt der



gibt das Konzentrationsdreieck, Fig. 14, in welchem die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden Verbindungen durch die dem betreffenden Punkte beigeschriebene Formel und die von mir hergestellten Schmelzen durch Punkte, denen die Nummer des Schmelzversuches beigeschrieben ist, kenntlich gemacht sind. Durch die drei Geraden  $\text{NaAlO}_2\text{—NaSiO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2\text{—SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—}$

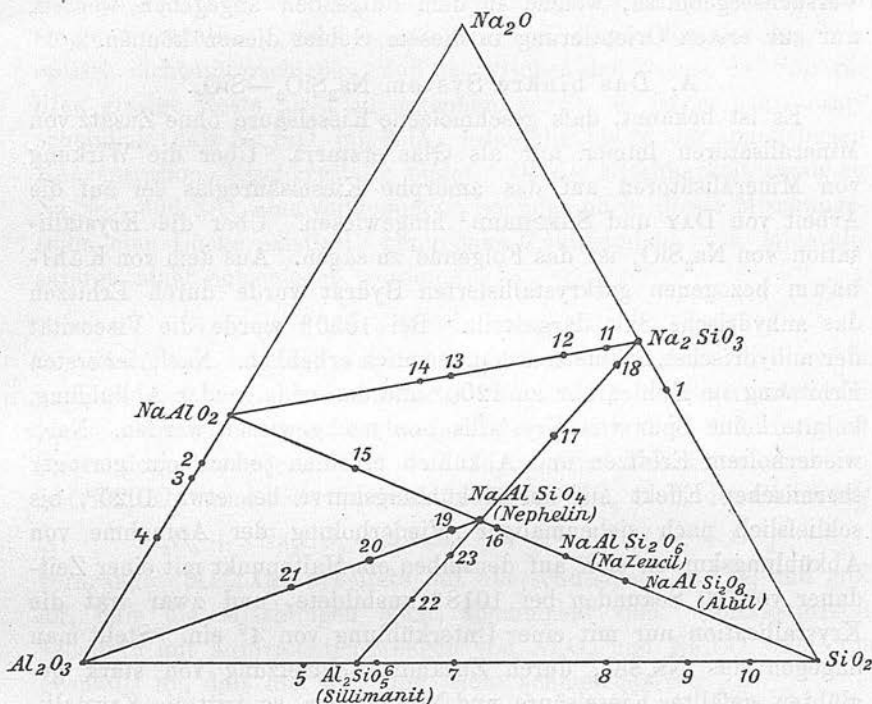


Fig. 14.

$\text{Al}_2\text{SiO}_5$  zerfällt das ganze Dreieck  $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  in Teildreiecke. Da die Herstellung von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{O}$  auf nicht leicht zu überwindende Schwierigkeiten stößt, so sind die in dem Teildreieck  $\text{Na}_2\text{O—NaAlO}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3$  sich befindenden Mischungen, zu deren Herstellung wasserfreies  $\text{Na}_2\text{O}$  notwendig war, nicht weiter untersucht worden.<sup>1</sup> Es beschränken sich meine Untersuchungen

<sup>1</sup> Um womöglich aus dem  $\text{NaOH}$  wasserfreies  $\text{Na}_2\text{O}$  oder ein wasserarmes Produkt herzustellen, erhitzte ich  $\text{NaOH}$  in einer Atmosphäre von Wasserstoff in Silbertiegel 8 Stunden lang auf  $850^\circ$ , und nahm während dieser Zeit mehrere Abkühlungskurven der Schmelze auf. Das  $\text{NaOH}$  krystallisiert immer bei  $300^\circ$ . Hieraus würde folgen, daß das  $\text{NaOH}$  auch bei  $850^\circ$ , nicht merkliche Mengen von Wasser abgibt. Auch die Analysen einiger Proben durch Abdampfen mit  $\text{HCl}$ , die zu verschiedener Zeit entnommen wurden, ergaben, daß der  $\text{H}_2\text{O}$ -

Tabelle 12.

Gewichts- prozent SrSiO <sub>3</sub>	Molekular- prozent SrSiO <sub>3</sub>	Ausscheidung einer Krystallart		Temp. in °	Zeit in Sekunden
		Beginn der Krystallisation	Ende		
0	0	1168	1168	—	—
10	5.8	1163	1117	—	—
20	12.1	1156	—	—	—
30	17.02	1121	—	981	30
40	26.9	1089	—	994	50
50	35.5	1034	—	1004	70
60	45.3	—	—	1006	110
70	56.3	1095	—	1019	60
80	68.8	1227	—	1002	35
85	75.6	1379	—	998	25
90	83.8	1453	—	1000	10
100	100	1529	1529	—	—

schliff besteht aus parallel unter sich angeordneten dünnen, ziemlich kleinen Prismen. Im Dünnschliff mit 70% SrSiO<sub>3</sub> ist das primäre krystallisierte nicht deutlich zu erkennen. In den Dünnschliffen mit 80 und 90% SrSiO<sub>3</sub> tritt aber die primäre Ausscheidung in Form von ziemlich breiten Prismen des SrSiO<sub>3</sub>-Typus auf. Zwischen diesen Prismen findet sich dann das Eutektikum, welches aus schmaleren kleinen Prismen besteht (siehe Lichtbild 4, Tafel I).

Beachtenswert ist es, daß beinahe alle Prismen vom Typus des SrSiO<sub>3</sub> Zwillinge sind. Die Spur der Zwillingssebene läuft parallel mit der Längsrichtung der Prismen, und der Auslöschungswinkel beträgt 1—2° auf jeder Seite dieser Spur. Die monoklinen Krystalle sind also offenbar nach (100) entwickelt und die Zwillingssebene ist (010), welche deswegen keine Symmetrieebene sein kann. Diese Zwillingsbildung war weder in der Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—SrSiO<sub>3</sub>-Mischungsreihe, noch in den SrSiO<sub>3</sub>-Krystallen selbst, zu beobachten.

#### Das Dreistoffsystem Na<sub>2</sub>O—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>.

In diesem Dreistoffsystem kommen eine Reihe von bekannten mineralogisch wichtigen Krystallarten vor, nämlich Albit (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), Na-Leucit (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), Nephelin (NaAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>), Sillimanit Andalusit und Kyanit (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>), Korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Quarz und Tridymit (SiO<sub>2</sub>). Eine Übersicht über die hier möglichen Mischungen und die Beziehung der Zusammensetzungen der einzelnen Mineralien zueinander,

also nur auf Punkte, die auf den Seiten oder in dem Trapez  $\text{NaAlO}_2$ — $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegen, und auch in diesem Gebiet habe ich mich, veranlaßt durch Schwierigkeiten, welche bedingt wurden, teils durch die hohe Temperatur, bei welcher die Mischungen schmolzen, teils durch den Mangel an Krystallisationsvermögen der Schmelzen, auf verhältnismäßig wenig Konzentrationen beschränkt, so daß die Versuchsergebnisse, welche in dem Folgenden angegeben werden, nur zur ersten Orientierung in diesem Gebiet dienen können.

#### A. Das binäre System $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{SiO}_2$ .

Es ist bekannt, daß geschmolzene Kieselsäure ohne Zusatz von Mineralisatoren immer nur als Glas erstarrt. Über die Wirkung von Mineralisatoren auf das amorphe Kieselsäureglas sei auf die Arbeit von DAY und SHEPHERD<sup>1</sup> hingewiesen. Über die Krystallisation von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ist das Folgende zu sagen. Aus dem von Kahlbaum bezogenen gutkrystallisierten Hydrat wurde durch Erhitzen das anhydrische Salz dargestellt. Bei  $1050^\circ$  wurde die Viscosität der anhydrischen Schmelze schon ziemlich erheblich. Nach der ersten Erhitzung im Kohlenrohr zu  $1200^\circ$  und darauf folgenden Abkühlung, konnte keine Spur von Krystallisation nachgewiesen werden. Nach wiederholtem Erhitzen und Abkühlen erschien jedoch ein geringer thermischer Effekt auf der Abkühlungskurve bei etwa  $1020^\circ$ , bis schließlich nach siebenmaliger Wiederholung der Aufnahme von Abkühlungskurven sich auf denselben ein Haltepunkt mit einer Zeitdauer von 90 Sekunden bei  $1018^\circ$  ausbildete, und zwar trat die Krystallisation nur mit einer Unterkühlung von  $4^\circ$  ein. Stellt man dagegen das  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  durch Zusammenschmelzung von stark geglähter, gefällter Kieselsäure und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  her, so tritt die Krystallisation schon bei der ersten Abkühlung ein. Wahrscheinlich ist die Ursache der Krystallisationsbehinderung bei der Abkühlung der aus dem Hydrat hergestellten Schmelzen durch einen geringen Wassergehalt derselben bedingt. Betreffs der Struktur und optischen Eigenschaften des krystallisierten  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  sei auf S. 5 hingewiesen.

Schon KULTASCHEFF<sup>2</sup> hat die Wirkung eines Zusatzes von  $\text{SiO}_2$  auf die Krystallisation des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  untersucht, und gefunden, daß bis zu einem Zusatz von 6.5%  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  die Krystallisation ziemlich unbehindert vor sich geht. Ich stellte eine Schmelze (Nr. 1) mit 19.7%  $\text{SiO}_2$  (40.7%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 59.3%  $\text{SiO}_2$ ) zu  $\text{NaSiO}_3$  her, Gehalt sich nicht merklich änderte. Nur eine allmähliche, wenn auch geringfügige, Absorption von  $\text{CO}_2$  war zu beobachten.

<sup>1</sup> Lime Silica Series of minerals. *Amer. Journ. Sc.* 22 (1906), 274.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 35 (1903).

und fand, daß nur bei langsamer Abkühlung, wenn die Temperatur 2 Stunden lang von 1150—800° sank, ein Teil der Schmelze krystallisierte. Die Viscosität ist durch diesen Kieselsäurezusatz erheblich gestiegen und war bei 1000° so hoch, daß das Kohlenrohr mit der Schmelze durch den in derselben befindlichen Stab aus dem Ofen gehoben werden konnte. In dem oberen Teil des zum größten Teil zu Glas erstarrten Schmelzproduktes fanden sich einige Sphäroliten, welche sich von den Krystallen des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  optisch nicht unterschieden, und da zwischen den Fasern der Sphäroliten glasige Reste nicht zu erkennen waren, so ist es sehr wahrscheinlich, daß  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mit  $\text{SiO}_2$ , jedenfalls bis zu der angegebenen Konzentration, Mischkrystalle bildet. Ob die Mischbarkeit zwischen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  eine vollkommene ist, oder ob in dieser Mischungsreihe eine Lücke existiert, kann ohne Zuhilfenahme von Mineralisatoren nicht entschieden werden.

#### B. Das binäre System $\text{NaAlO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Nach den Angaben von SCHAFFGOTSCH<sup>1</sup> und MALLARD<sup>2</sup> mußte man glauben, daß die Darstellung von  $\text{NaAlO}_2$  weder in flüssigem noch in krystallisiertem Zustande auf irgend welche Schwierigkeit stößt, denn beide geben an, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beim Zusammenschmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  immer die äquivalente Menge  $\text{CO}_2$  nach der Gleichung



verdrängt. MALLARD arbeitete mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und gibt an, daß die Mischungen leicht schmelzbar sind. SCHAFFGOTSCH arbeitete mit äquivalenten Mengen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und gibt ebenfalls an, daß die Mischung leicht schmelzbar ist.

Erhitzt man in einer Platinschale  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit äquivalenter Menge von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , so wird in der Tat die dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  äquivalente Menge von  $\text{CO}_2$  bei 1100—1200° ausgetrieben, doch ist die erhaltene Masse bei den MALLARD und SCHAFFGOTSCH zugänglich gewesenen Temperaturen nicht schmelzbar. Diese schmilzt beim Erhitzen im Kohlenrohr in dem elektrischen Ofen erst bei ungefähr 1800°. Übergießt man das durch Erhitzen bei 1200° erhaltene gepulverte Präparat mit Wasser, so backt dasselbe wie Zement zusammen. In dieser Beziehung unterscheidet sich dieses Präparat von einem KAHLBAUMschen als  $\text{NaAlO}_2$  bezeichneten Präparat. Dieses ist in Wasser vollständig löslich, während das von mir hergestellte Präparat sich nur wenig in Wasser löst. Nachdem das

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 43, 18. 117.

<sup>2</sup> Ann. Chem. Phys. 4, 28. 185.



Größe waren. In Lichtbild 2, Tafel II sieht man wiederum die unregelmäßig umgrenzten Platten und die durch eine Streifung charakterisierten Schnitte durch diese Platten.

Um die Frage zu entscheiden, ob diese Produkte aus einer oder mehreren Arten von Krystallen bestehen, wurden sie mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht, wodurch die Produkte in ein Krystallpulver zerfielen. Die Untersuchung dieses Pulvers ergab, daß die Schmelzprodukte sämtlich aus ein und derselben Krystallart, nämlich aus Korund, bestanden. Die schmalen Prismen in dem Dünnschliff stellten Durchschnitte der Korundtafeln dar. Je kleiner der Winkel zwischen der Schnittfläche und der Basis (0001) war, desto breiter waren die Prismen und desto niedriger ihre Polarisationsfarben.

Die Krystalle des Korunds waren tafelförmig nach der Basis (0001), von der durchschnittlichen Dicke von 0.4 mm. Es waren zwei Rhomboeder vorhanden in erster und zweiter Stellung, die bei großem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (Schmelzprodukt Nr. 4) gleich gut entwickelt waren. Mit abnehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt verschwand das eine Rhomboeder fast vollständig, und ein drittes Rhomboeder wurde nur an zwei Krystallen beobachtet.

Die Spaltung war unvollkommen nach der Rhomboederfläche. Die Spaltungsflächen nach dieser Ebene waren häufig treppenartig. Auf den Krystallen, die mit starker Säure gekocht waren, sah man auf der Basisfläche eine zarte dendristische Zeichnung. Dagegen wurden die Rhomboederflächen von Säuren nicht angegriffen. Nachdem die Krystalle mit Flußsäure gekocht waren, fand man auf der Basisfläche große deutliche Ätzfiguren. Diese bestanden aus hexagonalen Vertiefungen, deren Seiten immer parallel zu den Schnittlinien der Rhomboeder mit der Basis lagen.

Die dünnen Korundtafeln waren nicht ganz isotrop. In konvergentem polarisierten Licht wurde eine geringe Störung der Kreuzfigur beobachtet, die das Vorhandensein zweier, wenn auch wenig gegeneinandergeneigten optischen Achsen bewies.

Eine Analyse der beschriebenen Krystalle konnte für keines der Produkte ausgeführt werden, da weder mit einer Säure noch mit  $\text{KHSO}_4$  dieselbe vollständig in Lösung gebracht werden konnte. Um die Frage, ob die Krystalle der verschiedenen Schmelzprodukte identische Zusammensetzungen haben, zu entscheiden, wurden die spezifischen Gewichte der Schmelzprodukte  $\text{NaAlO}_2$  und Nr. 4 (50%  $\text{NaAlO}_2$ , 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit dem Pyknometer für je 0.5 g bestimmt. Das spezifische Gewicht der mit dem Königswasser gereinigten Krystalle aus dem Schmelzprodukt von der Zusammensetzung  $\text{NaAlO}_2$

KAHLBAUMSche Präparat bis 1200° 15 Minuten lang erhitzt wurde, löste es sich nur langsam aber vollständig in kochendem Wasser.

Erhitzt man das durch Zusammenschmelzen von äquivalenten Mengen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhaltene Präparat im Kohlenrohr auf 1800°, so schmilzt die Masse und nach der Abkühlung findet sich im Kohlenrohr ein dunkelrotes Schmelzprodukt, welches mit der Zeit an der Luft dunkelgrau wird. Die rote Farbe war auch charakteristisch für die anderen Schmelzprodukte in diesem Schnitt, nämlich Nr. 2 (30%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Nr. 3 (28.06%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 71.94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Nr. 4 (18.9%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 81.1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Bei der Schmelztemperatur dieser Mischungen findet eine so starke Verdampfung des  $\text{Na}_2\text{O}$  statt, so daß man mit dem Wannerpyrometer wegen der Dampfentwicklung die Temperatur der Schmelze selbst nicht genau bestimmen konnte. Bei derselben Stromstärke wurden im leeren Rohre Temperaturen von 1900—1950° gemessen. Bei der Behandlung mit kochendem Wasser zerfielen die Schmelzprodukte unter Lösung von  $\text{Na}_2\text{O}$  zu Pulver. In der Lösung konnten immer Spuren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Der Rückstand war sowohl in Wasser als in starken Säuren sowie in kochender Schwefelsäure unlöslich, und auch nach dreistündigem Schmelzen mit  $\text{KHSO}_4$  gingen nur Spuren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Lösung.

Auf den Bruchflächen der Schmelzprodukte waren glänzende Flächen einzelner Krystalle leicht zu erkennen. Außerdem fand sich in dem Schmelzprodukte Nr. 4 (18.9%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 81.1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ein Hohlraum, in den hexagonale Tafeln hineingewachsen waren. Der gröfsere Teil dieser Mischung war bei 1950° nicht geschmolzen. Auf den Dünnschliffen, die schwierig herzustellen waren, sieht man hexagonale Tafeln und Schnitte durch dieselben, welche den Eindruck von Prismen hervorrufen. Diese Schnitte zeigen immer eine unregelmäßige Spaltung parallel zu ihrer Länge, gerade Auslöschung, und sind immer mit zwei Flächen zugespitzt. Auf dem Photogramm (Lichtbild 1, Tafel II) sieht man die abgerundeten Platten und außerdem noch Schnitte durch Platten in Form von langen Prismen. Die Grundmasse zwischen diesen Prismen tritt auf dem Photogramm nicht deutlich hervor. Sie besteht aus kleinen runden Körnern und dünnen Nadeln. Dieselbe Struktur ergab die Untersuchung der Dünnschliffe von dem Schmelzprodukte mit der Zusammensetzung Nr. 2 (30%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Nr. 3 (28.06%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 71.94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die Schmelze Nr. 4 (18.97  $\text{Na}_2\text{O}$ , 81.1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) unterschied sich in ihrer Struktur von den vorhergehenden dadurch, daß in ihr die einzelnen Krystalle fast von derselben

quadratisch oder rhombisch. Die Auslöschungsrichtung war parallel zur Diagonale dieser Quadrate. Das Prisma ist also nach (110) entwickelt. Außerdem zeigte sich noch eine undeutliche Spaltung in der Richtung parallel zur *C*-Achse des Prismas. In  $\text{SiO}_2$ -reichen Schliften war die Mischung mit 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Nr. 8) vollständig krystallisiert, während Mischung Nr. 9 (20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nur teilweise und Nr. 8 (10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gar nicht krystallisiert war. Die Krystalle in Nr. 9 und Nr. 8 waren bedeutend dünner als in den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reicheren Schliften. In dem Schliffe von Nr. 8 war eine 90fache Vergrößerung nötig, um die sehr dünnen Nadeln von Sillimanit deutlich voneinander zu trennen.

STEIN<sup>1</sup> lief die Frage, ob die Schmelzen mit 53.6 und 46.2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur eine oder zwei Krystallarten abscheiden, offen. Ich habe hierauf besonders geachtet, und mir scheint sich aus allen Schmelzen nur eine Krystallart, nämlich die des Sillimanits, auszuscheiden, und zwar findet dies sowohl in den Schmelzen, welche mehr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als  $\text{SiO}_2$  enthalten, als in den Schmelzen mit mehr  $\text{SiO}_2$  als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , statt. Siehe z. B. Lichtbild 3, Tafel II (Schmelze Nr. 5) und Lichtbild 4, Tafel II (Schmelze Nr. 7). Aus diesem Grunde möchte ich die Vermutung aussprechen, daß Sillimanit sowohl mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als mit  $\text{SiO}_2$  Mischkrystalle bildet. Jedenfalls habe ich nicht Tridymitbildung, wie sie DAY und SHEPHERD<sup>2</sup> in den Mischungen der Kalk-Kieselsäurereihe konstatiert haben, gefunden.

#### D. Der Schnitt $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{NaAlO}_2$ .

Fügt man zu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  das bei 1200° dargestellte  $\text{NaAlO}_2$  hinzu, so wird die Temperatur des Beginnes der Krystallisation deutlich erniedrigt. Bei der Mischung mit 10%  $\text{NaAlO}_2$  (Schmelze Nr. 11), wurde bei der Temperatur von 960° ein kleiner Haltepunkt auf der Abkühlungskurve gefunden. Das Schmelzprodukt bestand aus einem Krystallaggregat, welches mit der Form des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  identisch war. Nur war die Anordnung der Prismen hier mehr fächerförmig, während beim reinen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  die Prismen fast parallel angeordnet waren. Fügt man zu dem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  20%  $\text{NaAlO}_2$  hinzu (Nr. 12), so löst sich das  $\text{NaAlO}_2$  schon bei 1000° in dem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  auf; bei der Abkühlung tritt aber keine Krystallisation ein. Man erhält ein klares Glas. Bei weiterem Zusatz von  $\text{NaAlO}_2$  mit 50% (Nr. 13) und 60% (Nr. 14)  $\text{NaAlO}_2$  sintern die Produkte beim Erhitzen bis 1950° nur wenig zusammen. Die Temperatur des Beginnes der Krystallisation steigt also in der Richtung zum  $\text{NaAlO}_2$

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> *Amer. Journ. Sc.* 172 (1906), 22.



ergab sich zu 3.23, während das der Krystalle aus dem Produkte Nr. 4 sich zu 3.82 ergab. Das spezifische Gewicht des Korunds ist 4.00. Durch Schwimmen in einer Mischung von Jodmethylen und Benzol konnte gezeigt werden, daß die Krystalle desselben Produktes ein und dasselbe spezifische Gewicht hatten. Es folgt also aus diesen Versuchen, daß  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miteinander Mischkrystalle von der Form des Korunds bilden.

Schmilzt man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in verschiedenen Verhältnissen zusammen, so schmilzt das  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei  $1100^\circ$  und wird zum Teil in das Kohlenrohr eingesogen. Bei Temperatursteigerung zerspringen die Kohlenrohre bei  $1200$ — $1300^\circ$ , und erst bei  $1800^\circ$  schmilzt die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiche Masse, bei deren Abkühlung man dann die Mischkrystalle von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Form des Korunds erhalten kann, und zwar sind diese Korundkrystalle, sowie die bereits beschriebenen aus den Schmelzen in dem Schnitt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{NaAlO}_2$ , immer gefärbt. Gleich nach ihrer Darstellung ist die Farbe der durchsichtigen Krystalle, wie erwähnt, dunkelrot. Im Laufe von 2 Monaten dunkeln die Krystalle dann nach, so daß sie dunkelbraun werden. Diese Färbung ist wahrscheinlich auf Eisenoxyd zurückzuführen. Jedenfalls konnte in der Kohle des Kohlenrohres selbst ein Fe-Gehalt nachgewiesen werden.

### C. Das binäre System $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ .

Zum Zusammenschmelzen dieser Mischungen muß man die Temperatur bis auf  $1800^\circ$  steigern, und auch dann gelingt es nicht bei den Mischungen mit 30% (Nr. 8), 50% (Nr. 7), 60% (Nr. 6) und 70% (Nr. 5)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die ganze Menge zu schmelzen, da die pulverförmige Mischung im Rohre immer zu kälteren Stellen desselben sich hinaufhebt. Vollständig konnten nur die Schmelzen mit 10% (Nr. 10) und 20% (Nr. 9)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geschmolzen werden. Da das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jedenfalls einen höheren Schmelzpunkt als  $2000^\circ$  hat, so ist es nicht möglich, die Schmelzen mit mehr als 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $1900^\circ$  zu homogenen Massen zusammenzuschmelzen. Es fand sich nach dem Erhitzen der Mischungen Nr. 5 (70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Nr. 6 (60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Nr. 7 (50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sowie auch bei der Mischung von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (62.8%  $\text{AlSiO}_3$ ), an den Wänden des Kohlenrohres eine Krystallmasse, welche in all diesen Mischungen aus ein und derselben Krystallart bestand. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß dieselbe mit dem Sillimanit zu identifizieren ist. Die prismatischen Krystalle zeigten eine unregelmäßige Spaltung nach der Basis, niedrige Polarisationsfarben und einen ziemlich hohen Brechungsindex. Ihre Querschnitte waren



welche von mehreren<sup>1</sup> als die eigentliche Zusammensetzung des Nephelins angesprochen wird, konnte auch krystallisiert erhalten werden, doch mußte hier noch etwas langsamer gekühlt werden. Versuche mit Krystallen des künstlichen Nephelins ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) zu impfen, zeigten, daß die Krystallisation viel häufiger von einem Kohlenpartikel als von einem der Impfkristalle ausging. Die optischen Eigenschaften der Krystallprodukte von der Zusammensetzung  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_9\text{O}_{34}$  stimmten mit denen des künstlichen Nephelins ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) überein, doch konnte man auch aus dem Krystallprodukt ( $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_9\text{O}_{34}$ ) sehen, daß der Zusatz von  $\text{SiO}_2$  die Krystallisation im Vergleich zu der in der Schmelze von der Zusammensetzung  $\text{NaAlSiO}_4$  erschwert hatte, was die Beobachtung DOELTERS bestätigt.

Die Schmelzen von den Zusammensetzungen  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  (Na-Leucit) und  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Albit) gaben nur glasige Produkte. Nach 6—7 maliger Erhitzung des Albitglases auf  $1600^\circ$  wurden jedoch in dem von zahlreichen Kohlenpartikeln durchsetzten Glas viele kleine, in Stromlinien angeordnete Krystalliten gefunden.

Bei  $1300^\circ$  war die Viscosität der Nephelinschmelze kleiner als die der Na-Leucitschmelze und diese kleiner als die der Albitschmelze. Die Viscosität wächst, wie zu erwarten, auf diesem Schnitt mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt.

Bei Zusatz von  $\text{NaAlO}_2$  zu Nephelin steigt die Schmelztemperatur sehr schnell. Die Mischung von 50 % Na-Albit und 50 % Nephelin (Nr. 15) schmolz erst bei  $1800^\circ$  vollständig zusammen. Nach langsamer Abkühlung erhielt man ein Krystallprodukt, welches aus einem Aggregat von feinen Fasern mit den niedrigen grauen Polarisationsfarben und der geraden Auslöschung des Nephelins bestand. Da der ganze Dünnschliff nur aus einer einzigen Krystallart besteht, so muß man annehmen, daß Nephelin und  $\text{NaAlO}_2$  bis mindestens 50 %  $\text{NaAlO}_2$  Mischkrystalle bilden.

#### F. Der Schnitt Nephelin- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

In diesem Schnitt ist die Krystallisationsfähigkeit außerordentlich klein. Die Mischung von 50 %  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Nr. 17) konnte nur als durchsichtiges Glas erhalten werden, in welchem keine Spur von Krystallisation zu bemerken war. Die Viscosität nimmt bei ein und derselben Temperatur in der Richtung von Nephelin zu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  deutlich ab. Impft man die Schmelze Nr. 18 (10 % Nephelin 90 %  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Krystallen und läßt ihre Temperatur

<sup>1</sup> Siehe hier MOROZEWICZ, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, Oct. 1907 und DOELTER, *Zeitschr. f. Krystallogr.* 9 (1884), 322.

sehr schnell an. Ein Sublimat auf dem Rohr war nicht zu bemerken, während beim Erhitzen von  $\text{NaAlO}_2$  ein sehr starkes Sublimat sich bildete. Es liegt also in dieser Gegend eine Reihe von Produkten mit sehr hohen Schmelztemperaturen, deren Zusammensetzung sich beim Erhitzen auf  $1950^\circ$  nicht merklich ändert.

#### E. Der Schnitt $\text{NaAlO}_2\text{—SiO}_2$ .

Auf diesem Schnitt liegen die Zusammensetzungen von drei bekannten Mineralien, dem Nephelin ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), dem Na-Leucit ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ) und dem Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Der Schmelzpunkt des natürlichen Nephelins liegt nach DOELTER<sup>1</sup> bei  $1150^\circ$ , und der des natürlichen Albits bei  $1150^\circ$  (DOELTER<sup>1</sup>), des künstlichen bei  $1230^\circ$  (DAY und ALLEN<sup>2</sup>). Bisher ist von diesen Mineralien nur der Nephelin aus einer Schmelze bei 24—28 stündiger Abkühlungsdauer von DOELTER,<sup>3</sup> und auch bei langsamer Abkühlung von STEIN<sup>4</sup> krystallisiert worden, während man vergeblich Na-Leucit und Albit in Form von Krystallen aus ihrem Schmelzfluß zu gewinnen suchte. Die Krystallisation des Na-Nephelins gelingt leicht, wenn man das  $\text{NaAlO}_2$ -Präparat (KAHLBAUM) und  $\text{SiO}_2$  innig mengt, und die Mischung auf  $1600^\circ$  erhitzt und 2 Stunden lang von  $1600\text{—}800^\circ$  abkühlen läßt. Man erhält dann ein völlig krystallisiertes Produkt. Bei  $1350^\circ$  ist die Schmelze ziemlich dünnflüssig, und auf den Abkühlungskurven fand ich einen ziemlich undeutlichen Temperatureffekt bei  $1260^\circ$ , also höher als den Schmelzpunkt des natürlichen Nephelins. Das Schmelzprodukt konnte, wie der natürliche Nephelin, obwohl es hart war, leicht mit dem Finger zu Körnchen zerdrückt werden. Das spezifische Gewicht des Schmelzproduktes betrug 2.59, während das Schmelzprodukt des natürlichen Nephelins 2.60 ist. Die Untersuchung des Dünnschliffes ergab einen niedrigen Brechungsindex und Polarisationsfarben von grau bis weiß der ersten Ordnung. Der Schliff bestand aus unregelmäßigen Körnern und Bündeln von dünnen Prismen. Regelmäßige Krystallumrisse waren nicht zu erkennen, und nur an einzelnen Stellen trat eine sphärolitische Struktur hervor. Zwischen gekreuzten Nicols sah man häufig zwei sich unter einem Winkel von  $70\text{—}90^\circ$  schneidenden Liniensysteme, die der Mikrostruktur eine gewisse Ähnlichkeit zeigten. (Siehe Lichtbild, 5 Tafel II.)

Die Mischung Nr. 16 von der Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{34}$ ,

<sup>1</sup> Physikalisch-chemische Mineralogie. S. 99.

<sup>2</sup> Publications of the Carnegie Institute of Washington 1905, p. 31.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. Krystallogr. 9 (1884), 322.

<sup>4</sup> Z. anorg. Chem. 55 (1907), 170.

Nephelin, der wahrscheinlich einen Überschuss von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält. Die Mischung Nr. 21 (50 % Nephelin 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) konnte beim Erhitzen auf  $1950^\circ$  nicht mehr vollständig geschmolzen werden. Das erkaltete Produkt enthielt sicher Korund mit Sillimanit und eine deutliche Grundmasse, vielleicht von Nephelin, in geringer Menge.

Nach MOROZEWICZ sollte in dem Gebiet  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{NaAlO}_2$ —Albit sich überhaupt kein Sillimanit ausscheiden. Da aber die Untersuchung der Schmelzen Nr. 20, 21, 22, 23 ergeben hat, daß sowohl Sillimanit wie Nephelin aus der Schmelze krystallisieren, so bilden Sillimanit und Nephelin jedenfalls keine lückenlose Mischkrystallreihe. Infolgedessen muß in dem Dreistoffsystem Nephelin— $\text{Al}_2\text{O}_3$ —Sillimanit eine Kurve monovarianten Gleichgewichtes existieren, auf der Nephelin und Sillimanit miteinander im Gleichgewicht sind, und deren Verlängerung in das Dreieck Nephelin— $\text{Al}_2\text{O}_3$ —Sillimanit fällt. Die Verschiedenheit zwischen meinen Resultaten und denen von MOROZEWICZ ist vielleicht eine Folge von den verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten. Bei schneller Abkühlungsgeschwindigkeit, wie hier, mag vielleicht das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  leichter sich in der Form von Sillimanit ausscheiden, während bei kleiner Abkühlungsgeschwindigkeit, wie bei den Versuchen von MOROZEWICZ, der Überschuss an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sich nur als Korund ausscheidet.

#### Übersicht der Krystallisation in dem System $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ .

In das punktierte Gebiet  $HKMNR$  (Fig. 15) fallen die Zusammensetzungen derjenigen Schmelzen, welche bei langsamer Abkühlung nicht mehr krystallisieren, sondern zu Gläsern erstarren. Man sieht, daß dieser Streifen sich offenbar über die Linie  $EL$ , welche die sauren von den basischen Schmelzen trennt, erstrecken wird, und daß also die Kieselsäure, welche aus ihrer Schmelze nicht krystallisiert, diese Eigenschaft einer Reihe von Mischungen, und zwar nicht nur den sauren Mischungen, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach auch den basischen zu übertragen vermag. Außerdem sind in dem Übersichtsdiagramm noch die Gebiete kenntlich gemacht, in denen die vollständige Schmelzung erst über  $1950^\circ$  stattfindet. Es sind dies die schraffierten Gebiete  $ADCB$  und  $FGH$ . Die Kurven  $DCB$  und  $FGH$  wären also als Projektion der Krystallisationsisotherme von  $1950^\circ$  aufzufassen. Die Schmelzen, deren Zusammensetzung in die Fläche  $DCBRHGF$  fällt, krystallisieren sämtlich, und zwar treten in diesem ganzen Gebiete drei Krystallarten, Korund, Sillimanit und Nephelin auf. Außer diesen drei Krystallarten kommt hier noch in der Nähe des Gebietes  $FGH$  eine



von 1100—850° im Laufe von 2 Stunden fallen, so kann man grofse Sphäroliten erhalten, welche sich in ihren optischen Eigenschaften von den des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  nicht unterscheiden. Die Krystallisationsgeschwindigkeit, die beim  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  recht erheblich ist, wird also durch Zusatz von Nephelin stark erniedrigt.

G. Das Gebiet,  $\text{NaAlO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ .

Auf Grund einer genauen Untersuchung einer Reihe von Silicat-schmelzen formulierte MOROZEWICZ seine Resultate folgenderweise:<sup>1</sup> In einer  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ -Schmelze scheidet sich, wenn das Molekularverhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  gröfser ist als 1:1, und das von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  nicht gröfser ist als 6:1, das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches in mehr als äquimolekularem Verhältnis zu  $\text{Na}_2\text{O}$  vorhanden ist, als Korund aus, während, wenn das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  gröfser ist als 6:1, der Überschufs an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sich teils als Korund, teils als Sillimanit ausscheidet. Gemäfs dieser Regel sollte innerhalb des Dreiecks  $\text{NaAlO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  Korund immer als erstes Krystallprodukt sich ausscheiden, begleitet von Sillimanit nur in den Mischungen innerhalb des Gebietes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —Albit— $\text{SiO}_2$ . Zur Prüfung dieser Regel stellte ich folgende Versuche an. Auf dem Schnitt Sillimanit—Nephelin wurden zwei Mischungen Nr. 22 (46.5 % Nephelin 53.5 %  $\text{Al}_2\text{SiO}_3$ ) und Nr. 23 (68.2 % Nephelin, 31.8 % Sillimanit) hergestellt und durch Erhitzen bei 1800° zusammen-geschmolzen. Bei der Mischung Nr. 22 war eine Temperatur von 1800° nötig, um das Ganze zu schmelzen. Nach ihrer Abkühlung ergab sich, dafs sie beide aus einem Gemenge von Sillimanitprismen und sechsseitigen, zwischen gekreuzten Nicols isotropen Tafeln von Korund bestanden, mit einer Grundmasse von Nephelin in dem Schmelzprodukt Nr. 23. Da eine dritte Krystallart in dem Schmelzprodukt Nr. 22 nicht zu finden war, hat sich der Na-Überschufs zwischen beiden Krystallarten Korund und Sillimanit verteilt. (Für Nr. 22 siehe Lichtbild 6, Tafel II.)

Zur weiteren Orientierung wurden dann folgende Schmelzen in dem Schnitt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nephelin hergestellt. Die Schmelze Nr. 19 (95.7 % Nephelin, 6.3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) krystallisierte bei langsamer Abkühlung vollständig und die Eigenschaften des Produktes stimmten mit denen des Nephelins überein. Korund war nicht vorhanden. Durch Erhitzen auf 1800° konnte die Mischung Nr. 20 (71.4 % Nephelin 28.6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vollständig geschmolzen werden und krystallisierte bei der Abkühlung zu einem Gemenge von Korund und

<sup>1</sup> *Tscherm. Min. u. Petr. Mitt.* 18 (1899), 215.



Krystallisationsgeschwindigkeit und dem spontanen Krystallisationsvermögen, welches durch die Anzahl der spontan entstehenden Krystallisationszentren in der Masseinheit der unterkühlten Flüssigkeit pro Zeiteinheit bei gegebener Temperatur gemessen wird, ab. Ein Mineralisator könnte demnach einen oder beide bestimmende Faktoren beeinflussen. Außerdem wäre es noch möglich, daß der Mineralisator, indem er mit dem zu krystallisierenden Produkt in flüssigem Zustande nur teilweise mischbar ist, einen Teil desselben aufnimmt und dann aus sich denselben in Form von Krystallen abscheidet.

Um die Frage nach der Wirkung von Mineralisatoren auf die Krystallisation von Silicaten näher zu treten, habe ich von jenem Gesichtspunkte aus folgende Versuche angestellt. Von Albit- und Nephelinglas wurden Tafeln von 0.05—0.10 mm Dicke durch Schleifen hergestellt. Diese wurden in einem kleinen Platintiegel auf  $950^{\circ}$  in geschmolzenes  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  gebracht, und nach bestimmten Zeiten unter dem Mikroskop untersucht. Nach achttündiger Erhitzung war die Krystallisation sowohl im Albit- als auch im Nephelinglase eingetreten, doch nur an der Oberfläche derselben. Im Inneren bestanden die Platten noch aus Glas. Die Oberfläche des Albitglases war mit zahlreichen kleinen Prismen von 0.005 mm Breite und 0.02 mm Länge bedeckt. Man konnte schätzen, daß etwa 4000 Krystallisationszentren pro Quadratmillimeter sich gebildet hatten. Fast dasselbe wurde bei Nephelinglas beobachtet.

An der Berührungsfläche zwischen  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und Albit wird also das spontane Krystallisationsvermögen außerordentlich gesteigert. Die Krystallisationsgeschwindigkeit im Glas selbst scheint unwesentlich geändert zu werden, was mit der von DAY, ALLAN und IDDINGS<sup>1</sup> festgestellten Tatsache, daß bei der Krystallisation des Albitglases in flüssigem Wolframat nur Spuren von Wolframat in das Albitglas eindringen, übereinstimmt. Daß die Krystallisationsgeschwindigkeit in diesem Fall durch den Katalysator nicht merklich verändert wird, ergab sich aus folgenden Versuchen. Erhitzte man Albitglas mit Krystallisationszentren für sich, so wurde eine durchschnittliche lineare Krystallisationsgeschwindigkeit von 0.008 mm pro Stunde bei  $950^{\circ}$  gefunden. Erhitzte man dagegen das Albitglas bei derselben Temperatur im Wolframat, so wurde eine durchschnittliche lineare Krystallisationsgeschwindigkeit von 0.01 mm pro Stunde gefunden. Die Wirkung des Mineralisators  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  auf

<sup>1</sup> The Isomorphism and thermal Properties of the Felspars. Publications of the Carnegie Institute of Washington 1905, p. 31.

schwer schmelzbare Krystallart vor. Die drei Hauptkrystallarten dieses Feldes bilden innerhalb gewisser Grenzen folgende Mischkrystalle: 1. Sillimanit mit Korund, 2. Sillimanit mit  $\text{SiO}_2$ , 3. Korund mit  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4. Nephelin mit Korund, 5. Nephelin mit  $\text{SiO}_2$  und mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Die Grenzen der Mischbarkeit in diesen Mischungsreihen sind natürlich sehr schwierig festzustellen, und auf Grund meiner

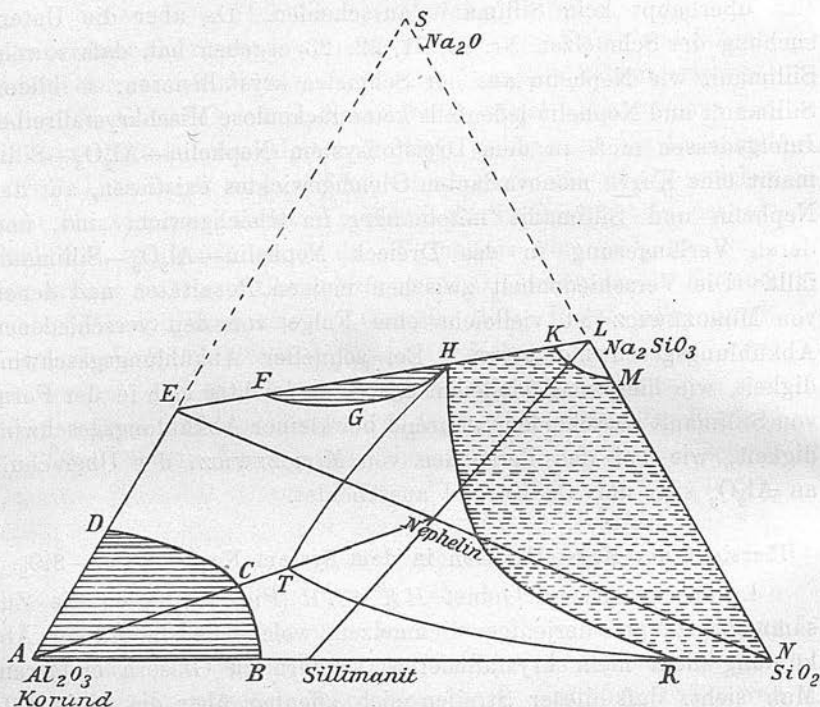


Fig. 15.

Versuche sind dieselben nicht abzuleiten. Schließlich wäre noch zu erwähnen das Feld  $KLM$ , in dem die Schmelzen in Form des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  zu Mischkrystallen von der Zusammensetzung ihrer Schmelzen erstarrten.

Die Krystallisation unter  $1600^\circ$  findet nur in den Feldern  $THR$  und  $KLM$  statt.

#### Über die Wirkung der Mineralisatoren.

Ein großer Teil der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$ -Schmelzen war, wie erwähnt, auch bei langsamer Abkühlung nicht zu Krystallisation zu bringen. Der Übergang aus dem isotropen Zustande in den Krystallzustand hängt, wie G. TAMMANN<sup>1</sup> gezeigt hat, von der linearen

<sup>1</sup> Krystallisieren und Schmelzen, S. 131. Zeitschr. phys. Chem. 25 (1898), 442.

Tabelle 13.

Silicatpaar	Mischbarkeit in krystallisiertem Zustand	Eutekt. Krystallisat. im		Temp. der eutekt. Krystallisation in °
		Gew.-%	Molek.-%	
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{CaSiO}_3$	Mischungslücke von etwa 70—80 % $\text{CaSiO}_3$ Minimum bei etwa 20 % $\text{CaSiO}_3$ Maximum bei etwa 58 % $\text{CaSiO}_3$	70 % $\text{CaSiO}_3$	71.1 % $\text{CaSiO}_3$	1140
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{SrSiO}_3$	Vollständig mischbar Minimum bei etwa 20 % $\text{SrSiO}_3$	—	—	—
$\text{Na}_2\text{SiO}_4$ — $\text{BaSiO}_3$	Vollständig mischbar Minimum bei etwa 40 % $\text{BaSiO}_3$	—	—	—
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Li}_2\text{SiO}_3$	Vollständig mischbar Minimum bei etwa 45 % $\text{Li}_2\text{SiO}_3$	—	—	—
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{MgSiO}_3$	Mischkrystalle v. 0—10% u. 90—100 % $\text{MgSiO}_3$ . Von 20—80 % $\text{MgSiO}_3$ glasig	—	—	—
$\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Li}_2\text{SiO}_3$	Mischkrystalle v. 60—100% $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Von 0—50 % $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ glasig	—	—	—
$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{CaSiO}_3$	Mischungslücke von 25—84 % $\text{CaSiO}_3$	50 % $\text{CaSiO}_3$	43.7 % $\text{CaSiO}_3$	979
$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{MgSiO}_3$	Mischungslücke von 50—75 % $\text{MgSiO}_3$	55 % $\text{MgSiO}_3$	52.3 % $\text{MgSiO}_3$	876
$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{BaSiO}_3$	Mischungslücke von 35—92 % $\text{BaSiO}_3$	78 % $\text{BaSiO}_3$	60.2 % $\text{BaSiO}_3$	880
$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{SrSiO}_3$	Mischungslücke von 22—92 % $\text{SrSiO}_3$	60 % $\text{SrSiO}_3$	45.3 % $\text{SrSiO}_3$	1000

schmelzenden Komponente enthält. Dementsprechend wäre zu erwarten gewesen, daß das Silicat mit höherem Schmelzpunkt in seinem Krystall mehr von dem Silicat mit tieferem Schmelzpunkt aufnimmt als dieses von dem Silicat mit höherem Schmelzpunkt. In den vier die Prüfung der Regel ermöglichenden Fällen findet man nur bei  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{CaSiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{SrSiO}_3$  die Regel zutreffend, während bei  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{MgSiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{BaSiO}_3$  diese Regel nicht zutrifft.

2. In den vier letzten Zweistoffsystemen der Tabelle wurden recht deutliche eutektische Haltepunkte gefunden. Die Struktur der betreffenden Schmelzprodukte war aber nicht so deutlich eutektisch, wie man es entsprechend der Ausbildung des Haltepunktes hätte

Albitglas beruht also auf einer außerordentlichen Erhöhung des spontanen Krystallisationsvermögens an der Berührungsfläche des Glases mit dem flüssigen  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

In dieser Weise wirken die eigentlichen Mineralisatoren, wobei es nicht notwendig ist, daß ein merklicher Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen vor sich geht. Hierin gehören auch die von G. TAMMANN<sup>1</sup> beobachteten Fälle, in denen die Grenze zwischen isotropen und krystallisierten Phasen der geometrische Ort der Entstehung einer neuen Krystallart wird. Von dieser Wirkung sind die anderen Fälle, in denen durch Zusatz eines fremden Stoffes die Krystallisation beschleunigt wird, indem die Krystallisationsgeschwindigkeit wächst, zu unterscheiden. Schliesslich kann, wie erwähnt, die Krystallisation auch in dem zugesetzten Mineralisator selbst stattfinden. Als ein solches Beispiel möchte ich die Krystallisation des Papaverins erwähnen. Das Papaverin läßt sich nach G. TAMMANN<sup>2</sup> leicht unterkühlen, weil das spontane Krystallisationsvermögen bei Zimmertemperatur verschwindend klein ist. Fügt man nun zu Papaveringlas, welches sich zwischen zwei ineinandergesteckten Probiergläsern befindet, nachdem es auf Zimmertemperatur gekühlt wird, ein Tropfen Benzol, Alkohol oder Äther zu, so löst sich das Papaveringlas in dem Lösungsmittel merklich auf, und man kann deutlich erkennen, daß die Krystallisation nur in der Lösung des amorphen Papaverins, und nicht in dem Papaverin selbst, oder an der Grenze des Papaverins mit seiner übersättigten Lösung, vorsich geht.

### Zusammenfassung.

1. Die Hauptresultate der Untersuchung betreffs der verschiedenen Zweistoffsysteme sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bemerkenswert ist, daß, obgleich  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  in krystallisiertem Zustande vollkommen mischbar sind und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  auch mit  $\text{SrSiO}_3$  und  $\text{BaSiO}_3$  vollkommen mischbar ist,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  aber mit  $\text{SrSiO}_3$  und  $\text{BaSiO}_3$  nur recht beschränkt mischbar ist.

Außerdem ersieht man aus der Tabelle, daß die von TAMMANN gefundene Regel betreffs der Konzentration der gesättigten Mischkrystalle zweier Metalle, bei den Silicaten wahrscheinlich keine oder nur eine beschränkte Gültigkeit besitzt. Nach dieser Regel enthält der gesättigte Mischkrystall der Komponente mit höherem Schmelzpunkt immer mehr von der leichtschmelzenden Komponente als der Mischkrystall der leichtschmelzenden Komponente von der schwer-

<sup>1</sup> Krystallisieren und Schmelzen, S. 149.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 25 (1898), 442.



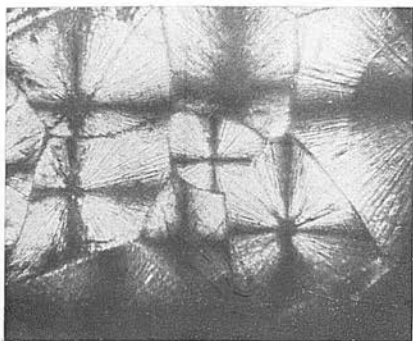


Fig. 1.  
80%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 20%  $\text{CaSiO}_3$   
Zwischen gekreuzten Nicols.  
60fache Vergrößerung.

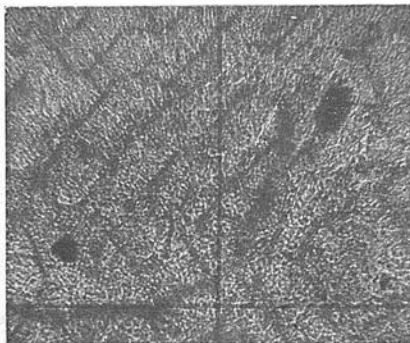


Fig. 2.  
35%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 65%  $\text{CaSiO}_3$   
90fache Vergrößerung.



Fig. 3.  
22,5%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 77,5%  $\text{CaSiO}_3$   
80fache Vergrößerung.

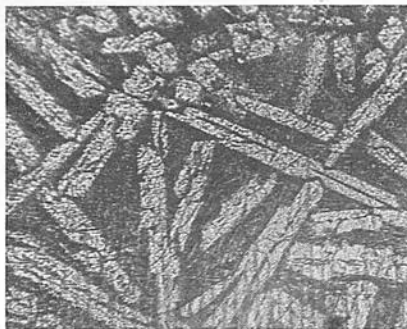


Fig. 4.  
20%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  + 80%  $\text{SrSiO}_3$   
40fache Vergrößerung.

erwarten können. Der Hauptgrund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß bei der Untersuchung der Dünnschliffe man immer eine zu dicke Schicht vor sich hat, und deshalb die feineren eutektischen Strukturen, welche ja bei den Metallegierungen so sehr hervortreten, bei den Silicaten nicht so schön bekommt.

3. Die Molekularvolumina der aus homogenen Mischkrystalle bestehenden Schmelzprodukte der  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{CaSiO}_3$ - und  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{BaSiO}_3$ -Mischungen zeigten keine lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Nur in den Konglomeraten, welche aus zwei gesättigten Mischkrystallen bestanden, war eine solche lineare Abhängigkeit vorhanden.

4. In dem Dreistoffsysteme  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  sind die Gebiete, wo Krystallisation aus dem Schmelzfluß ohne Zuhilfenahme von Mineralisatoren stattfindet, in erster Annäherung festgestellt worden (siehe Fig. 15, S. 48). Die Krystallarten, auf welche ich bei der Untersuchung der angegebenen Schnitte traf, sind Korund, Sillimanit, Nephelin und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Korund bildet Mischkrystalle mit  $\text{Na}_2\text{O}$ , Sillimanit krystallisiert mit Überschuß von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Nephelin mit Überschuß von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaAlO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , und schließlich nimmt  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bei seiner Krystallisation  $\text{SiO}_2$  auf und wahrscheinlich auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Regel von MOROZEWICZ, die sich auf die Krystallisation von Korund und Sillimanit aus einer  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ -Schmelze bezieht, muß bei größerer Abkühlungsgeschwindigkeit etwas modifiziert werden.

5. Die Krystallisation von Albit- und Naphelinglas unter dem Einfluß von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  bei  $950^\circ$  findet an der Oberfläche zwischen dem Glas und dem Mineralisator statt. Durch den Mineralisator wird in diesem Fall das Krystallisationsvermögen stark vergrößert, die Krystallisationsgeschwindigkeit aber wenig verändert.

---

Mit Vergnügen ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. TAMMANN, sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für die freundliche Hilfe und die vielen wertvollen Ratschläge bei ihrem Fortschreiten, meinen herzlichsten Dank an dieser Stelle auszudrücken.

---

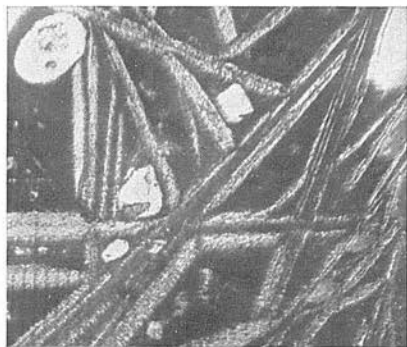


Fig. 1.  
NaAlO<sub>2</sub>  
40fache Vergrößerung.



Fig. 2.  
50% NaAlO<sub>2</sub> + 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
40fache Vergrößerung.

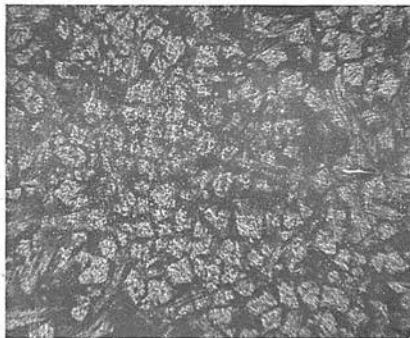


Fig. 3.  
70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 30% SiO<sub>2</sub>  
46fache Vergrößerung.

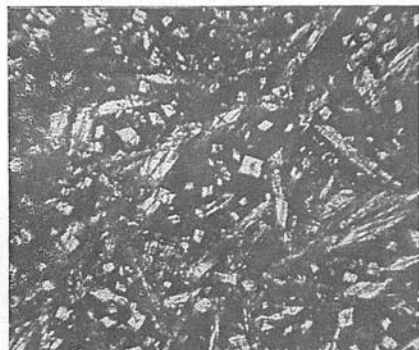


Fig. 4.  
50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 50% SiO<sub>2</sub>  
46fache Vergrößerung.

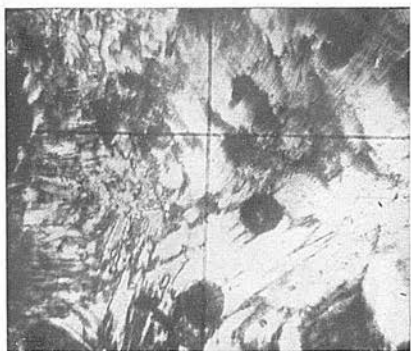


Fig. 5.  
Nephelin (NaAlSiO<sub>4</sub>)  
Zwischen gekreuzten Nicols.  
90fache Vergrößerung.



Fig. 6.  
46,5% Na Nephelin + 53,5% Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>  
Zwischen gekreuzten Nicols.  
60fache Vergrößerung.

# SEPARAT-ABDRUCK

AUS DEM

## CENTRALBLATT

FÜR MINERALOGIE, GEOLOGIE UND PALÄONTOLOGIE.

Jahrg. 1910. No. 2.

(Seite 33—36.)

---

Einige Beobachtungen betreffend den Dimorphismus der  
Ammoniumhaloide.

Von

Robert C. Wallace.



Stuttgart.

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung

Nägele & Dr. Sproesser.

1910.





# Einige Beobachtungen betreffend den Dimorphismus der Ammoniumhaloide.

Von Robert C. Wallace.

Beim Sublimieren des Salmiaks beobachtete STAS<sup>1</sup> zwei Modifikationen, die dem Aussehen nach und in bezug auf spezifisches Gewicht voneinander verschieden waren. GOSSNER<sup>2</sup> wiederholte STAS' Versuche und fand, daß beim Sublimieren unter einem Druck von 15 mm und bei möglichst niedriger Temperatur durchsichtige glänzende Kristalle gebildet wurden, die schnell in eine trübe Modifikation sich umwandelten, unter Erhaltung der regulären Form, aber wahrscheinlich mit Volumenänderung. Wenn es aus der Lösung kristallisiert, zeigt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  andere Formen als  $\text{KCl}$ , nämlich verzerrte Kristalle mit vorwiegendem Eckenwachstum;  $\text{KCl}$  dagegen regelmäßige Würfel. KRICKMEYER<sup>3</sup> hat festgestellt, daß  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3,24%  $\text{KCl}$  aufnehmen kann, und immer noch seine verzerrte Form behält, und daß  $\text{KCl}$  in wässriger Lösung Mischkristalle mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bis zu 3,02%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , bei höherer Temperatur (95°) bis zu 8%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , bilden kann. Deshalb ist es für wahrscheinlich gehalten worden<sup>4</sup>, daß die bei höherer Temperatur stabile Modifikation von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{KCl}$  isomorph ist. Wenn diese Annahme stimmt, ist die von STAS und GOSSNER beobachtete Umwandlung besonders interessant, weil  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei gewöhnlicher Temperatur derselben Klasse des regulären Systems — nämlich der pentagonikositetraedrischen — wie  $\text{KCl}$  angehört. Wir würden hier mit einer Umwandlung zu tun haben, bei der nicht nur das kristallographische System, sondern auch die Symmetrieklasse unverändert bleibt.

Weil  $\text{NH}_4\text{Br}$  in ähnlichen verzerrten Formen wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kristallisiert und nach FOCK<sup>5</sup> auch nur eine begrenzte Mischkristall-

<sup>1</sup> Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse. Deutsch von ARONSTEIN. Leipzig 1867. p. 49.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Krist. 38. 128. 1903.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 21. 72. 1896.

<sup>4</sup> Siehe GROTH, Chemische Kristallographie. I. 167.

<sup>5</sup> Zeitschr. f. Krist. 28. 355. 1897.

kommen, wurde der NACKEN'sche optische Ofen benutzt; hier wurde die Umwandlung bei  $152^{\circ}$  beobachtet, allerdings weniger deutlich als unter dem LEHMANN'schen Mikroskop.

Um den Volumeneffekt zu messen, wurde der Salmiak in einem mit Knochenöl gefüllten Dilatometer erhitzt und das Ölniveau beim Abkühlen von  $180^{\circ}$  ab verfolgt. Eine ziemlich beträchtliche Kontraktionszunahme fand statt bei Temperaturen, die um höchstens  $3^{\circ}$  von  $159^{\circ}$  abwichen. Die Umwandlung in die bei niedriger Temperatur stabile Form geht unter Volumenabnahme vor sich, und sie war wohl die Ursache des „lebhaften Knisterns“, das von GOSSNER bei der Umwandlung in die trübe Modifikation bemerkt wurde.

#### Ammoniumbromid.

Die Abkühlungskurven zeigten in diesem Falle eine Wärmetönung bei  $109^{\circ}$ , die ein wenig größer und präziser war als die von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei  $159^{\circ}$ . Unter dem Mikroskop konnte, sowohl beim Erhitzen wie beim Abkühlen, genau derselbe Vorgang wie bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beobachtet werden. Das unmittelbar unter dem Objektträger sich befindende Thermolement registrierte bei der Umwandlung Temperaturen, die nicht mehr als  $15^{\circ}$  oberhalb  $109^{\circ}$  lagen. Genauer konnte in diesem Fall die Umwandlungstemperatur mikroskopisch nicht festgestellt werden, weil der Vorgang im NACKEN'schen Ofen nicht deutlich genug zu erkennen war. Die vermittelt des Dilatometers aufgenommenen Volumentemperaturkurven zeigten hier nur eine sehr kleine, aber immer noch merkbare Kontraktion bei  $109^{\circ}$ . Die Umwandlung des  $\text{NH}_4\text{Br}$  ist also anscheinend von einer größeren Wärmetönung, aber kleineren Volumenänderung begleitet als die des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

#### Ammoniumiodid.

Im Gegensatz zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  wird  $\text{NH}_4\text{I}$  bei der Sublimationstemperatur zersetzt. Bei  $220^{\circ}$  wird Jod in beträchtlicher Menge abgegeben. Abkühlungskurven, die von  $220^{\circ}$  bis  $25^{\circ}$  aufgenommen wurden, zeigten keinen Wärmeeffekt. Mikroskopisch konnte keine Umwandlung beim Erhitzen bis zur Sublimation beobachtet werden. Um zu konstatieren, ob der Umwandlungspunkt bei noch niedrigerer Temperatur lag, wurde der Tiegel in eine Kältemischung gebracht, und Abkühlungskurven für das Intervall von  $40^{\circ}$  bis  $-16,5^{\circ}$  aufgenommen, auch diese zeigten keine Spur von Wärmetönung. Wenn also  $\text{NH}_4\text{I}$  überhaupt in zwei Modifikationen existiert, ist die zweite nur bei sehr niedriger Temperatur stabil.

TUTTON<sup>1</sup> fand, daß nicht nur für einfache Sulfate, sondern auch für jedes von ihm untersuchte Doppelsulfat das Molekular-

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Krist. 38. 602, 1904 und 41. 321, 1906.

reihe mit  $\text{KCl}$  bildet, hat man vermutet, daß  $\text{NH}_4\text{Br}$  auch in zwei Modifikationen existiert. Die Umwandlung ist aber in diesem Fall nicht beobachtet worden.  $\text{NH}_4\text{I}$  zeigt dagegen in bezug auf kristallinische Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit  $\text{KCl}$ , es kristallisiert, wie dieses in Würfeln. GOSSNER<sup>1</sup> stellte fest, daß  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{I}$  nur eine beschränkte Mischbarkeit aufweisen, und O. LEHMANN<sup>2</sup> beobachtete bei der Kristallisation aus einer Lösung der drei Haloide bei höherer Temperatur, würfelige vierblättrige Kristalle, die beim Abkühlen in verzerrte Nadeln sich umwandelten, wie sie dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  eigentümlich sind. Es scheint also als ob, wenn überhaupt eine zweite Modifikation des  $\text{NH}_4\text{I}$  existiert, die Umwandlungstemperatur unterhalb der gewöhnlichen Temperatur liegt.

Es schien wünschenswert, diese Umwandlungen eingehender zu studieren und namentlich die Umwandlungstemperatur festzustellen. Zu diesem Zweck wurden die Energie- und Volumenänderungen und das Verhalten unter dem LEHMANN'schen Erhitzungsmikroskop untersucht.

#### Ammoniumchlorid.

Das sorgfältig getrocknete Salz wurde in einem Tontiegel in einem geschlossenen Erhitzungssofen vormittelst eines Bunsenbrenners bis  $300^\circ$  erhitzt. Oberhalb  $100^\circ$  war die Sublimation ziemlich beträchtlich. Auf den verschiedenen Abkühlungskurven, die mittelst eines Kupfer-Constantan-Thermoelementes aufgenommen wurden, konnte ein gut ausgeprägter Wärmeeffekt bei  $159^\circ$  beobachtet werden. Er entspricht einer reversiblen Umwandlung, und es war zu vermuten, daß das Trübewerden der glänzenden Kristalle in dem Versuch von GOSSNER auf derselben Ursache beruhte.

Um den Vorgang mikroskopisch beobachten zu können, wurden einige kleine, gutgetrocknete Kristalle von Salmiak auf einem Objektträger unter dem LEHMANN'schen Mikroskop erhitzt. Schon nach mäßiger Temperatursteigerung wurde etwas Merkwürdiges beobachtet. Auf einmal fingen die Kristalle an sich zu bewegen oder umzudrehen in auffallender Weise, und es schien als ob ein Schleier wellenartig über den Kristall fortgezogen würde: währenddem blieb der Kristall in polarisiertem Licht vollständig isotrop und seine Flächen eben. Beim Abkühlen wiederholte sich der Vorgang. Leider konnte die Temperatur, bei welcher dieses Phänomen vor sich ging, bei dieser Vorrichtung nicht genau gemessen werden. Das Thermoelement aber, das unter dem Objektträger und in nächster Berührung damit sich befand, gab Temperaturen nur wenig oberhalb  $159^\circ$  an. Um genauere Messungen zu be-

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Krist. 40. 70. 1905.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Krist. 10. 321. 1885.

volumen des  $\text{NH}_4$ -Salzes zwischen dem des Rb- und Cs-Salzes lag und zwar sehr nahe dem des Rb-Salzes. Wenn wir in dieser Hinsicht die Chloride vergleichen, finden wir die folgenden Werte für die Molekularvolumina:

	Cl	Br	I
Rb . . .	42,80	48,90	59,07
$\text{NH}_4$ . . .	34,01	39,62	57,51
Cs . . .	41,80	47,40	56,85

Aus diesen Werten und andern bereits erwähnten Betrachtungen schloß GROTH (l. c.) auf den Isomorphismus des  $\text{NH}_4\text{I}$ , und den Nicht-Isomorphismus des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$ , mit den Haloiden des K, Rb und Cs. Ich habe gefunden, daß  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  sich in die bei höherer Temperatur stabilen Modifikationen mit Volumenzunahme umwandeln. Es mag also wohl der Fall sein, daß, wenn die Molekularvolumina des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Br}$  oberhalb der Umwandlungstemperaturen verglichen würden, das  $\text{NH}_4$ -Salz seinen Platz zwischen den Rb- und Cs-Salzen finden würde. Ob in Wirklichkeit oberhalb des Umwandlungspunkts  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  pentagonikositetraedrisch bleiben, muß dahingestellt bleiben. In einem solchen Fall wäre anzunehmen, daß die Umwandlung in die bei niedriger Temperatur stabile Form in einer Polymerisation des chemischen Moleküls besteht;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  würden also bei gewöhnlicher Temperatur höher polymerisiert sein als  $\text{NH}_4\text{I}$  oder die K-Haloide.

Mineralog.-petrogr. Inst. Göttingen.



Druck von Carl Grüniger, Stuttgart.

*With the Author's Compliments.*

# High Temperature Work on the Silicates.

BY

R. C. WALLACE, M.A., B.Sc. (Edin.), Ph.D. (Göttingen).

---

From the Transactions of the English Ceramic Society, 1909-10.  
Vol. IX,



## XIX.—High Temperature Work on the Silicates.

By R. C. WALLACE, M.A., B.Sc. (Edin.), Ph.D. (Göttingen).

THIS investigation was undertaken primarily with the object of adding a contribution to our knowledge of the physico-chemical laws which govern the crystallization of igneous rock magmas, but the results to be described will perhaps be of interest to all who are engaged in the silicate industries. The main object of the work was an investigation of several two-component systems of the metasilicates of the alkalis and alkaline earths, and of the three-component-system  $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ .

The chief difficulty in studying the crystallization of silicate fusions consists in the tendency of the "melt" to solidify as a glass. Lithium metasilicate ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) is, however, a marked exception, and is characterised by its extremely high crystallization velocity. Consequently it has been used in a large number of the two-component systems to be described.

The work was carried out in the Physico-chemical Institute of the University of Göttingen, and I used the electric resistance furnaces of that institute which were devised by Professor Tammann for high temperature work on alloys. These furnaces are capable of reaching a temperature of  $2,000^\circ$ , and may be cooled at a regular rate of about half a degree per second. Cooling curves were taken with a Le Chatelier thermoelement protected from the silicate "melt" by a porcelain tube. This tube had as a rule in turn to be protected by a thin covering of graphite mixed with gummi arabicum. The thermoelement was calibrated at short intervals by determining the melting points of nickel ( $1,451^\circ$ ) and of gold ( $1,064^\circ$ ). Carbon tubes were used to hold the silicate, and were generally only slightly attacked by the fused mass. The diagrams were constructed from the interpretations of the heat effects on the cooling curves; but in all cases these interpretations were substantiated by a microscopical examination of thin sections prepared from the crystallized products. In all cases—unless where special mention is made to the contrary—the mixtures were made from the carbonates and precipitated silica, the purest material being employed.

*The System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-CaSiO}_3$ .*

The cooling curves for mixtures of this system showed usually a small undercooling effect, reaching usually to about  $12^\circ$ , exceptionally to  $40^\circ$ . Often the temperature remained constant during crystallization for 100—120 seconds. With mixtures containing more than 70 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  it was with great difficulty that the porcelain of the cylinder protecting the thermoelement could be prevented from being eaten away by the silicate. The following are the chief results:—

Percentage by weight $\text{CaSiO}_3$	Molecular percentage $\text{CaSiO}_3$	Temperature of beginning of crystallization in deg.	Eutectic effect in deg.
0	0	1018	—
10	10.5	986	—
20	20.8	932	—
30	31.1	1024	—
38.8	40	1086	—
45	46.3	1091	—
50	51.6	1143	—
58.8	60	1175	—
65	66.2	1165	—
70	71.1	1132	—
75	75.9	—	1153
77.5	78.2	1258	1110
80	80.8	1394	—
85	85.6	1449	—
90	90.5	1450	—
100	100	1502	—

The temperature of the end of crystallization is so little lower than that of the beginning of crystallization—although mixed crystals are formed—that practically both are identical. In Fig. 1 three typical cooling curves are reproduced. Curve 1 shows a normal eutectic effect, although it represents a case of mixed crystals (45 per cent.  $\text{CaSiO}_3$ ). Curve 2, from the same mixture, shows small undercooling. In curve 3 the undercooling is more marked (40 per cent.  $\text{CaSiO}_3$ ).

In the diagram (Fig. 2) the end of the crystallization is shown by the dotted curve, and is, as already mentioned, practically identical with the full drawn curve of the beginning of the crystallization.

From 0 per cent. to 70 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  mixed crystals are formed, with composition practically the same as the original melt. The curve shows a minimum at 20 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  approximately, and a maximum at 50 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  approximately. While the minimum point is represented by no simple



the curve for 77.5 per cent.  $\text{CaSiO}_3$ . In the curve for 75 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  the primary crystallization does not appear, but the amount which should crystallize is so small that the absence of a temperature effect may well be accounted for. Between 80 per cent. and 100 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  we have again mixed crystals. The diagram then shows two series of mixed crystals, separated by a gap in the miscibility from 70 per cent. to 80 per cent.  $\text{CaSiO}_3$ .

The colour of the crystallized products passes from a brown ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) to a light grey ( $\text{CaSiO}_3$ ), and is doubtless due to absorption of carbon particles from the crucible. All melts from 0 to 70 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  consist of homogeneous crystals, and the polarisation colours are lowered by increase

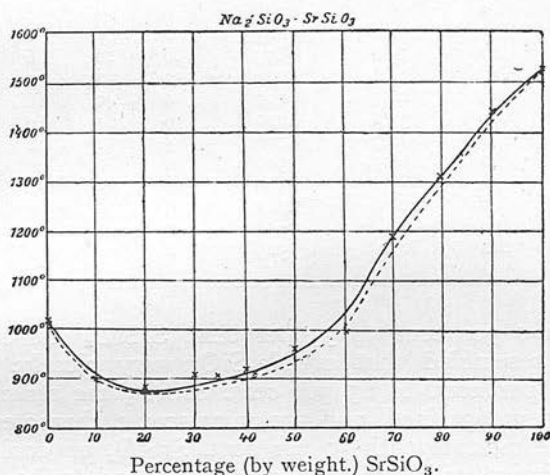


FIG. 3.

of  $\text{CaSiO}_3$ . In the melt from 70 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  a new crystal appears, prismatic in form, with fairly high double refraction and very small extinction angle. It answers to the description of pseudo-wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ). In many cases it shows twinning, with an extinction angle, as measured from the trace of the twinning plane of  $2^\circ$ . From 70 to 85 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  this crystal type is accompanied by a fine grained eutectic, but from 85 to 100 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  a homogeneous structure of prismatic crystals is presented.

#### *The System $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{SrSiO}_3$ .*

The diagram for this system (Fig. 3) shows an unbroken series of mixed crystals. The curve of the beginning of the

structural formula, the formula  $2 \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3 \text{CaSiO}_3$  (58.8 per cent.  $\text{CaSiO}_3$ ) may well represent the maximum. But whether

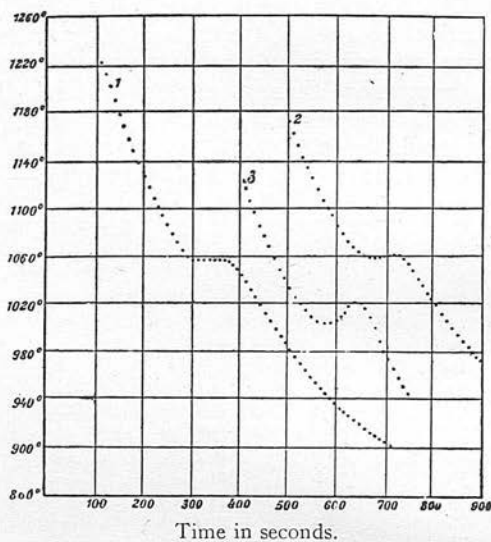


FIG. 1.

in reality the maximum stands in this case for the formation of a compound must be left an open question.

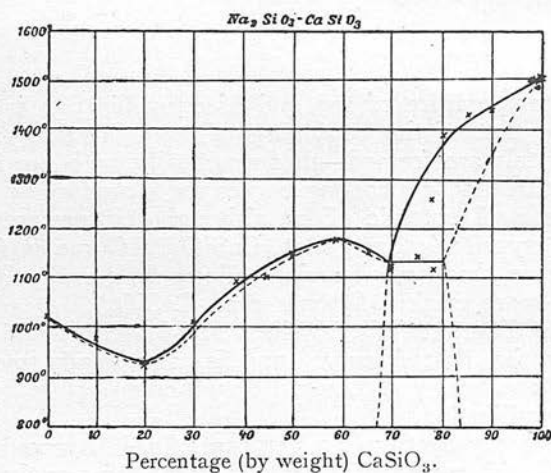


FIG. 2.

From 70 per cent. to 80 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  a break in the miscibility occurs. This is shown by the double effect on

crystallization has a minimum at 20 per cent.  $\text{SrSiO}_3$ , at a temperature of  $875^\circ$ . No crystallization interval is seen on the cooling curves, the effect being in all cases very like a eutectic effect. The temperature remained constant during crystallization for 30 to 120 seconds, but there was a marked falling off in the duration of the crystallization with increase of  $\text{SrSiO}_3$ .

The following are the temperature details, showing also the amount of undercooling on three separate curves for each mixture:—

Percentage (by weight) $\text{SrSiO}_3$	Molecular percentage $\text{SrSiO}_3$	Beginning of crystallization in deg.	Undercooling on the cooling curves in deg.		
			1	2	3
0	0	1018	0	4	6
10	7.1	889	40	6	2
20	15.8	875	16	12	6
30	24.2	914	12	1	7
35	28.7	907	0	0	6
40	33.2	930	0	5	2
50	42.7	960	5	10	8
60	52.9	986	0	6	7
70	63.4	1180	0	0	0
80	74.9	1312	0	0	2
90	87	1454	0	0	0
100	100	1529	0	0	0

From 0 per cent. to 35 per cent.  $\text{SrSiO}_2$  the crystalline structure resembled that of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  very closely. In the region 40 per cent. to 65 per cent.  $\text{SrSiO}_3$  the structure was extremely fine grained, and the microscopic character felsitic. Indeed the mixture with 50 per cent.  $\text{SrSiO}_3$  on cooling after the first fusion solidified as a glass, and had to be remelted before a crystalline product could be obtained. From 70 per cent. to 100 per cent.  $\text{SrSiO}_3$  the crystalline characters resemble more closely those of  $\text{SrSiO}_3$ , which shows high double refraction and an extinction angle of  $0^\circ$  to  $8^\circ$ . The crystals are evidently monoclinic (developed on 100). Throughout the series the structure is homogeneous—indisputable evidence of the presence of mixed crystals—and the final products are always free from glass.

#### *The System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-BaSiO}_3$ .*

The diagram (Fig. 4) shows an unbroken series of mixed crystals, with a minimum at 40 per cent.  $\text{BaSiO}_3$  approximately. The melting point of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  is lowered to a less extent by addition of  $\text{BaSiO}_3$  than by addition of  $\text{SrSiO}_3$ .

Undercooling took place only exceptionally. In certain cases, as seen on the diagram, the crystallization extended

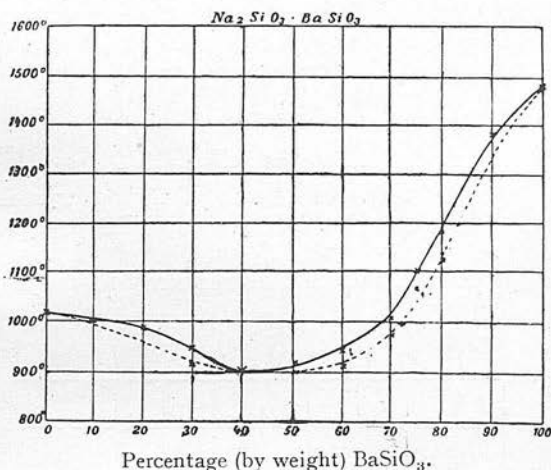


FIG. 4.

over an interval of temperature (at most  $60^{\circ}$ ); but in most cases, as in the former systems, crystallization was carried to a finish at a constant temperature. In the region 50 to 70 per cent.  $\text{BaSiO}_3$  it was only after repeated remelting that a completely crystalline product was obtained.

Percentage (by weight) $\text{BaSiO}_3$	Molecular percentage $\text{BaSiO}_3$	Beginning of crystallization in deg.	End of crystallization in deg.	Temperature interval in deg.
0	0	1018	1018	—
10	6	1015	1015	—
20	12.5	995	995	—
30	19.7	947	918	29
40	27.6	908	908	—
50	36.4	929	914	15
60	46.2	961	936	25
70	57.2	1010	967	43
75	63.2	1101	1079	22
80	69.6	1187	1147	40
90	83.3	1378	1378	—
100	100	1490	1490	—

$\text{BaSiO}_3$  is characterised by an extremely well developed cleavage and very low polarisation colours (a grey of the first



the mixtures with 30 per cent.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  the platy structure characteristic of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  could be seen on hand specimens.

Percentage (of weight) $\text{Li}_2\text{SiO}_3$	Molecular percentage $\text{Li}_2\text{SiO}_3$	Beginning of crystallization in deg.	End of crystallization in deg.	Temperature interval in deg.
0	0	1018	1018	—
10	13.1	975	951	24
20	25.5	881	869	12
30	36.7	831	817	14
40	47.4	786	786	—
50	57.5	813	800	13
60	67	841	841	—
65	71.5	984	984	—
70	76	1022	1022	—
75	80.2	1064	1064	—
80	84.4	1090	1090	—
90	92.4	1156	1156	—
100	100	1168	1168	—

*The System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-MgSiO}_3$ .*

All mixtures between the compositions 20 per cent. to 80 per cent.  $\text{MgSiO}_3$  solidified as a glass. The reason for this seemed to lie in the very small crystallization velocity of the crystallization centres; for although small spherulites which

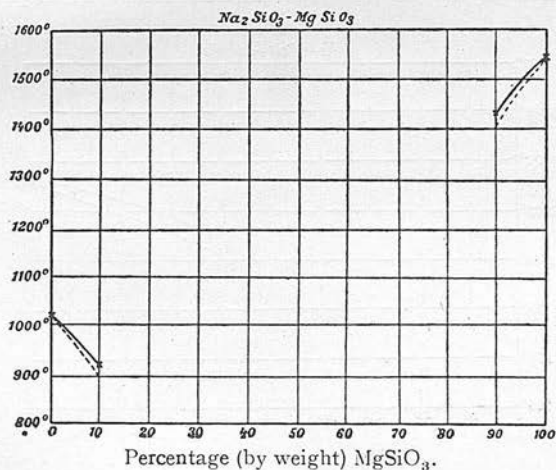


FIG. 6.

were found embedded in the glass were kept for over an hour at  $1,000^\circ$  they were only 4 mm. in diameter after this prolonged heating.

order). Besides the well marked cleavage (parallel to (100)) another less well defined cleavage runs parallel to (010). Straight extinction characterised not only the crystals of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and of  $\text{BaSiO}_3$ , but, with few exceptions, the whole series. This is evidently a case of a series of monoclinic crystals, developed on (100), the double refraction of which gradually decreases with increase of  $\text{BaSiO}_3$ .

*The System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_3$ .*

This is also an unbroken series of mixed crystals, with a minimum on the curve of the beginning of the crystallization between 40 and 50 per cent.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . A slight undercooling was usually noticable, and in the mixtures 10 to 30 per cent.

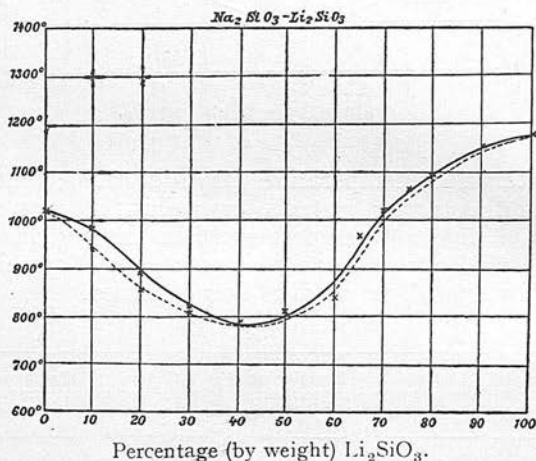


FIG. 5.

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$  a well marked crystallization interval could be seen on the cooling curve. The effect in other cases resembled more nearly that of eutectic crystallization.

Neither carbon crucible nor porcelain cylinder were attacked to any extent by  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . The viscosity of the fused  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  at the temperature of crystallization was remarkably small, and not only  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  itself, but all the mixtures of the series crystallized extremely well.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  crystallizes in thin plates, in appearance very like mica, and shows high double refraction. It shows one very well developed cleavage (parallel to (100)) and two other cleavages less pronounced. Even in

crucibles, which frequently broke as soon as the mixture began to melt.

When the proportion of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  was less than 50 per cent. no trace of crystallization could be found in the solid product. With 60 per cent.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  traces of crystallization were to be found, but only from 60 per cent. to 100 per cent.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  were thermal effects obtained on the curves. Here mixed crystals were formed, the cooling curves showing definite temperature intervals.

The various products showed under the microscope the characteristics of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , but with increasing  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  the cleavage parallel to (100) became less definite, and double refraction diminished. On the other hand a third cleavage, which made an angle of  $45^\circ$  with the trace of the cleavage

Percentage by weight $\text{Li}_2\text{SiO}_3$	Molecular percentage $\text{Li}_2\text{SiO}_3$	Beginning of crystallization in deg.	End of crystallization in deg.	Temperature interval in deg.
0	0	}	solidify as glass	
10	16			
20	30			
30	42.3			
40	54.5			
50	63			
60	71.9	947	933	14
70	79.8	999	972	27
80	87.3	1112	1078	34
90	93.8	1152	1128	24
100	100	1168	1168	—

parallel to (010) became more definite with increasing  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ .

It was evident that the reason why it was found impossible to crystallize the melts with less than 60 per cent.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  lay in the great decrease of the velocity of crystallization.

#### *The System $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-CaSiO}_3$ .*

The diagram (Fig. 8) shows a gap in the miscibility extending from roughly 27 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  to 83 per cent.  $\text{CaSiO}_3$ . From 40 to 80 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  the crystallization ends with a eutectic crystallization effect, which takes place at  $979^\circ$ . The eutectic mixture contains 50 per cent.  $\text{CaSiO}_3$ . On the diagram is plotted vertically the duration of eutectic crystallization for the various melts, and by extrapolation—curves being drawn through the ends of those lines—the exact composition of the saturated mixed crystals is obtained. The curve for 30 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  should thus show a eutectic

The examination under the microscope showed that, as far as crystallization had proceeded, mixed crystals were formed.  $\text{MgSiO}_3$  crystallized in prisms of the monoclinic-pyroxenic

Percentage by weight $\text{MgSiO}_3$	Percentage by volume $\text{MgSiO}_3$	Beginning of the crystallization in deg.
0	0	1018
10	11.9	921
20	23.3	Solidify as glass
30	34.7	
40	44.8	
50	54.8	
60	64.6	
70	73.9	1435 1549
80	82.9	
90	91.6	
100	100	

variety, tabular on (100) and pointed by the faces (111). The slide for 90 per cent.  $\text{MgSiO}_3$  showed completely homogeneous mixed crystals of the same type.

#### *The System $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_3$ .*

As it has never been found possible to crystallize  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , it is of interest to see how far an admixture of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , with

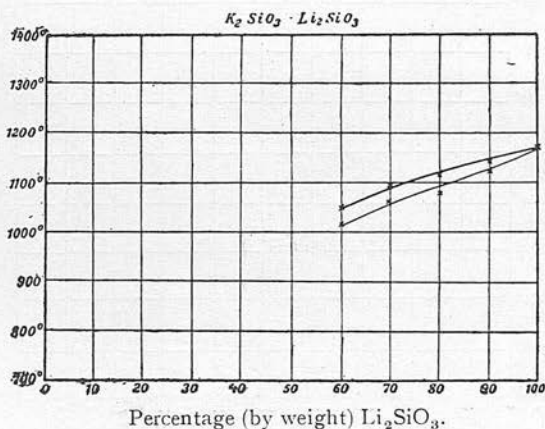


Fig. 7.

its exceedingly good crystallization, would affect  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ . A difficulty was here experienced due to the action of  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , or rather, as it seemed, of the fused  $\text{K}_2\text{CO}_3$  on the carbon



that the primary crystallization of the  $\text{CaSiO}_3$  type of prism can be definitely made out among the eutectic. The slide for 90 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  shows a homogeneous structure of prisms of the pseudo-wollastonite type. The microscopical analysis thus bears out in the main the results of the thermal analysis. It must, however, be definitely borne in mind that eutectic structures are not by any means so clearly represented from silicate fusions as from alloys. Particularly in this case when, as in the present instance, the crystal which separates primarily ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), or one of the components of the eutectic, has a markedly high crystallization velocity.

The specific gravity of the various products were determined by the pycnometer method, and the molecular volumes calculated. The results are given in the following table:—

Percentage by weight $\text{CaSiO}_3$	Mo'ecular percentage $\text{CaSiO}_3$	Specific gravity	Molecular Volume
0	0	2.61	34.64
10	6.4	2.64	34.87
20	15.9	2.69	35.14
30	24.9	2.72	35.62
40	34.1	2.76	35.98
50	43.7	2.80	36.36
60	53.8	2.80	37.30
70	64.3	2.84	37.74
80	75.6	2.85	38.62
90	87.5	2.88	39.30
100	100	2.91	40.00

Fig. 9 shows the relation of the molecular volume to the molecular proportion of  $\text{CaSiO}_3$ . Molecular volumes of conglomerates, which consist of two saturated mixed crystals (*i.e.*, between the lines *a* and *b*) must necessarily lie on a straight line. Molecular volumes of products consisting of homogeneous mixed crystals do not on the other hand require to show a linear dependence on the concentration. In this case, as a matter of fact, the lines outside the region *ab* are slightly curved.

#### *The System $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{--MgSiO}_3$ .*

The diagram (Fig. 10) shows for this system two series of mixed crystals, separated by a break in the miscibility extending—as estimated by extrapolation from the duration of eutectic crystallization—from 50 per cent. to about 75 per cent.  $\text{MgSiO}_3$ , and the temperature of eutectic crystallization

effect as well. Its non-appearance may well be put down to the small amount of eutectic in this mixture being absorbed in the primary crystallization.

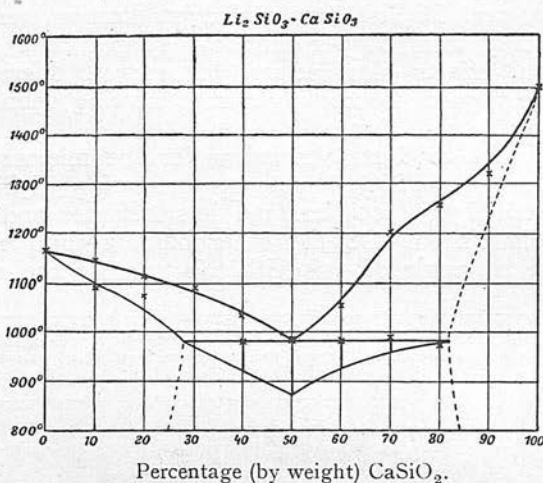


FIG. 8.

From 0 to 20 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  the slides show a homogeneous structure of the  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  type. In the slide for 30 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  a small amount of fine grained crystalline matter can be seen, which may well represent the eutectic. This

Percentage by weight $\text{CaSiO}_3$	Molecular percentage $\text{CaSiO}_3$	Separation of a crystal individual		Temp. in deg. of the eutectic effect	Time in seconds
		Beginning of the crystallization	End		
0	0	1168	1168	—	—
10	6.4	1147	1096	—	—
20	15.2	1121	1075	—	—
30	24.9	1083	—	—	—
40	34.1	1043	—	969	90
50	43.7	—	—	987	140
60	53.8	1056	—	979	80
70	64.3	1214	—	980	40
80	75.6	1252	—	973	20
90	87.5	1315	—	—	—
100	100	1502	1502	—	—

increases till the composition 50 per cent.  $\text{CaSiO}_3$  is reached, where the slide is entirely composed of a fine grained eutectic. It is only, however, in the mixture with 80 per cent.  $\text{CaSiO}_3$

to 75 per cent.  $\text{MgSiO}_3$ . The  $\text{MgSiO}_3$  crystals were in this case not developed on (100), as the extinction was usually oblique. Traces of pyroxene cleavage were found in several

Percentage by weight $\text{MgSiO}_3$	Molecular percentage $\text{MgSiO}_3$	Separation of a crystal type		Temperature in deg.	Time in seconds
		Beginning of the crystallization	End of the crystallization		
0	0	1168	1168	—	—
10	9.2	1122	1066	—	—
20	18.3	1111	1025	—	—
30	27.9	1091	1002	—	—
40	37.5	1031	—	—	—
50	47.3	946	—	—	—
55	52.3	—	—	873	100
60	57.4	986	—	895	85
65	62.5	1088	—	886	70
70	67.7	1158	—	—	—
80	78.2	1328	—	—	—
90	88.9	1430	—	—	—
100	100	1449	1449	—	—

slides. It seems that  $\text{MgSiO}_3$ , in its mixed crystals with  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  as well as with  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , retains the pyroxenic-monoclinic form.

#### *The System $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-BaSiO}_3$ .*

Here two series of mixed crystals are separated by a large break in the miscibility, extending from 35 per cent. to 92 per

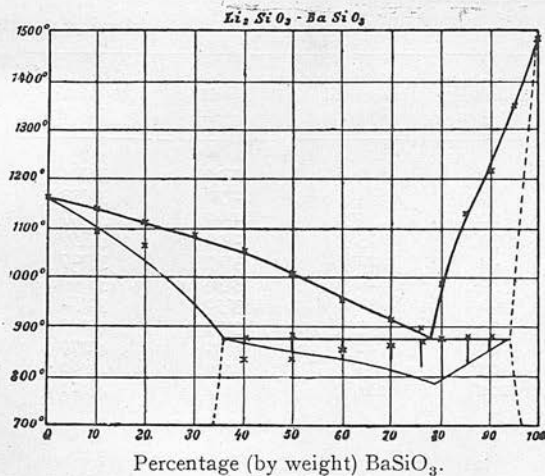


FIG. 11.

cent.  $\text{BaSiO}_3$ . Only in the region 0 to 20 per cent.  $\text{BaSiO}_3$

is  $876^{\circ}$ . Crystallization temperature intervals were found only with melts containing 10 per cent. to 30 per cent.  $\text{MgSiO}_3$ , and definite eutectic crystallization from 55 per cent. to 65 per cent.  $\text{MgSiO}_3$ .

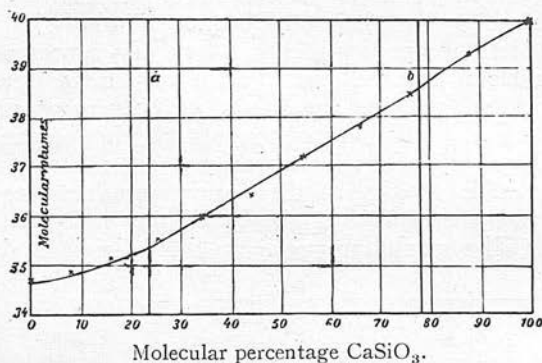


FIG. 9.

The structure was determined throughout by the type of crystal which separated primarily. Thus from 0 to 55 per cent.

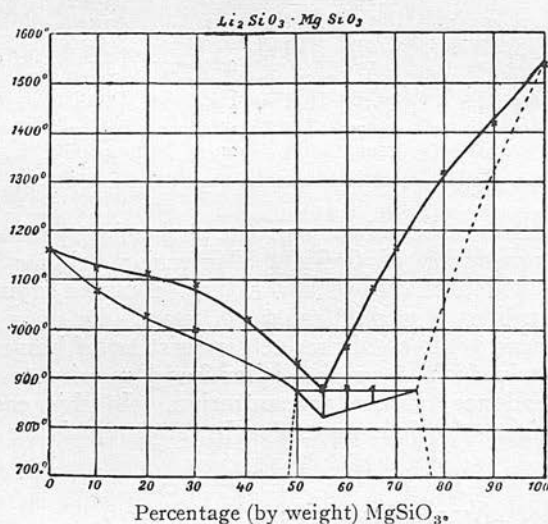


FIG. 10.

$\text{MgSiO}_3$  the  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  type predominated. With 55 per cent.  $\text{MgSiO}_3$  the  $\text{MgSiO}_3$  type appeared, and increased in relative proportion with increasing  $\text{MgSiO}_3$ . Only slight indication of eutectic structure could be found for melts from 55 per cent.



duct containing 50 per cent.  $\text{BaSiO}_3$  showed the flaky character of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  crystals, and it was only from 70 per cent. to 90 per cent.  $\text{BaSiO}_3$  that the eutectic structure could be seen. With 90 per cent.  $\text{BaSiO}_3$  there was still eutectic structure to be seen, but the slide with 90 per cent.  $\text{BaSiO}_3$  showed a homogeneous structure of the large, irregular crystals of the  $\text{BaSiO}_3$ , with feeble double refraction and parallel markings.

As the difference in density between  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{BaSiO}_3$  is very large, the relation between molecular volume and concentration was plotted for this system. The values are for  $18^\circ \text{C}$ .

Here, as in the case of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-CaSiO}_3$ , it is evident that Retger's rule of the linear relation between molecular volume and molecular concentration in mixed crystals does not hold. Within the region *A B* however, where we are dealing with *two* saturated mixed crystals, the relation must be a linear one.

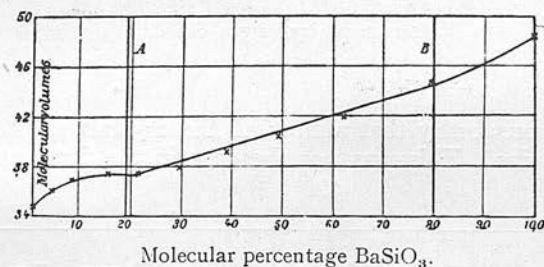


FIG. 12.

### *The System $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-SrSiO}_3$ .*

The miscibility of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{SrSiO}_3$  in the solid state is remarkably small, the break in the miscibility extending in this case from 22 per cent. to 92 per cent.  $\text{SrSiO}_3$ . Eutectic effects are shown on the curves from 30 per cent. to 90 per cent.  $\text{SrSiO}_3$ , and only in the case of 10 per cent.  $\text{SrSiO}_3$  is a crystallization interval denoting mixed crystals noticable.

The eutectic structure appears first in the slide with 30 per cent.  $\text{SrSiO}_3$ . It consists of aggregates of prisms arranged irregularly among the large crystals of the  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . With 60 per cent.  $\text{SrSiO}_3$  the eutectic structure occupies the whole slide. In the slide with 80 per cent.  $\text{SrSiO}_3$  the primary crystallization of the  $\text{SrSiO}_3$  type of prism first appears, and

was a temperature interval shown on the cooling curves, while from 4 to 90 per cent.  $\text{BaSiO}_3$  eutectic effects were found at  $880^\circ$ . In the case of the mixtures 40 to 60 per cent.  $\text{BaSiO}_3$  the eutectic effects resembled rather temperature intervals, the end of the crystallization being indicated in the diagram (Fig.

Percentage (by weight) $\text{BaSiO}_3$	Molecular percentage $\text{BaSiO}_3$	Separation of a crystal individual		Eutectic effect	
		Beginning of the crystallization	End	Temperature in deg.	Time in seconds
0	0	1168	1168	—	—
10	4.6	1141	1094	—	—
20	9.5	1120	1062	—	—
30	15.3	1088	—	—	—
40	21.96	1063	—	857	10
50	29.7	1011	—	881	15
60	38.8	955	—	835	20
70	49.6	912	—	860	25
75	55.9	900	—	868	30
80	62.8	985	—	877	70
85	70.5	1143	—	894	40
90	79.1	1238	—	883	25
95	88.6	1359	—	—	—
100	100	1490	1490	—	—

11). This is probably due to supersaturated mixed crystals being at first formed, and true equilibrium is attained only at a lower temperature.

Percentage (by weight) $\text{BaSiO}_3$	Molecular percentage $\text{BaSiO}_3$	Specific Weight	Molecular volume
0	0	2.61	34.64
10	4.6	2.70	36.33
20	9.5	2.80	36.47
30	15.3	2.91	37.57
40	21.9	3.17	37.07
50	29.7	3.38	37.60
60	38.8	3.50	39.51
70	49.6	3.77	40.22
80	62.8	4.02	41.77
90	79.1	4.19	44.80
100	100	4.44	48.11

Here, too, the marked individuality of the  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  was shown in the crystal structure. Even microscopically the pro-

*Summary.*

1. The chief results for the two component systems are given in the following table:—

Silicate pair	Miscibility in crystalline state	Eutectic crystallization in		Temperature of eutectic crystallization in deg.
		Percentage by weight	Molecular percentage	
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3$	Break in miscibility, 70-80% $\text{CaSiO}_3$ Minimum 20% $\text{CaSiO}_3$ Maximum 58% $\text{CaSiO}_3$	70% $\text{CaSiO}_3$	71.1% $\text{CaSiO}_3$	1140
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{SrSiO}_3$	Completely miscible Minimum 25% $\text{SrSiO}_3$			
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{BaSiO}_3$	Completely miscible Minimum 40% $\text{BaSiO}_3$			
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{SiO}_3$	Completely miscible Minimum 45% $\text{Li}_2\text{SiO}_3$			
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$	Mixed crystals, 0-10% and 90-100% $\text{MgSiO}_3$ From 20 to 80% $\text{MgSiO}_3$ a glass			
$\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{SiO}_3$	Mixed crystals, from 50-100% $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ From 0-50% $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ a glass			
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3$	Break in miscibility, 25-84% $\text{CaSiO}_3$	50% $\text{CaSiO}_3$	43.7% $\text{CaSiO}_3$	979
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$	Break in miscibility, 50-75% $\text{MgSiO}_3$	55% $\text{MgSiO}_3$	52.3% $\text{MgSiO}_3$	876
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{BaSiO}_3$	Break in miscibility, 35-92% $\text{BaSiO}_3$	78% $\text{BaSiO}_3$	60.2% $\text{BaSiO}_3$	880
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{SrSiO}_3$	Break in miscibility, 22-92% $\text{SrSiO}_3$	60% $\text{SrSiO}_3$	45.3% $\text{SrSiO}_3$	1000

It will be noted that although  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  are completely miscible in the crystalline state, and although the same holds good for  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  with  $\text{SrSiO}_3$  and  $\text{BaSiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  is only to a limited degree miscible with  $\text{SrSiO}_3$  and with  $\text{BaSiO}_3$ . Also, the rule that holds in the case of alloys, namely, that the eutectic concentration lies nearer the component with higher melting point, does not hold here in the case of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$  and of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{BaSiO}_3$ .

in this case the eutectic structure is very well marked. Traces of eutectic structure are noticeable even in the product containing 90 per cent.  $\text{SrSiO}_3$ .

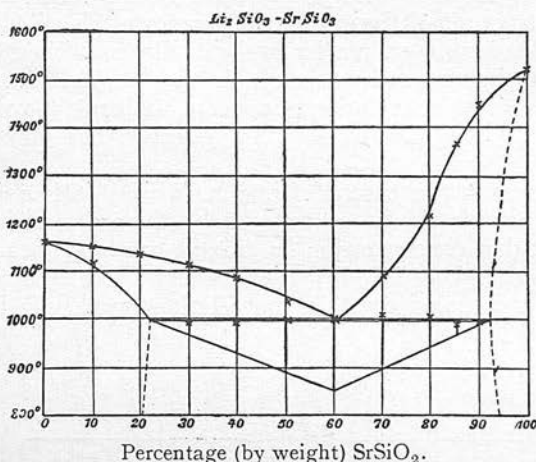


FIG. 13.

It is noteworthy that almost all the crystals of the  $\text{SrSiO}_3$  type are twins. This was not the case in the former series of

Percentage (by weight) $\text{SrSiO}_3$	Molecular percentage $\text{SrSiO}_3$	Separation of a crystal individual		Tempera- ture in deg. of the eutectic effec	Time in Seconds
		Beginning of the crystallization	End		
0	0	1168	1168	—	—
10	5.8	1163	1117	—	—
20	12.1	1156	—	—	—
30	17.02	1121	—	981	30
40	26.9	1089	—	994	50
50	35.5	1034	—	1004	70
60	45.3	—	—	1006	110
70	56.3	1095	—	1019	60
80	68.8	1227	—	1002	35
85	75.6	1379	—	998	25
90	83.3	1453	—	1000	10
100	100	1529	1529	—	—

which  $\text{SrSiO}_3$  was a component. The monoclinic crystals are developed on (100), and the twinning plane is (010).



2. Although very pronounced eutectic effects were found in the case of the last four systems in the table, a eutectic structure was by no means so definite. Such structures are not so well developed in the case of silicates as with alloys.

3. The molecular volumes of the mixed crystals in the systems  $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-CaSiO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-BaSiO}_3$  do not stand in linear relation to the concentrations. Only in mixtures of two saturated mixed crystals does such a relation hold.

*The Three-Component-System  $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ .*

In this three-component-system a series of important Na-leucite ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ), nepheline ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), sillimanite,

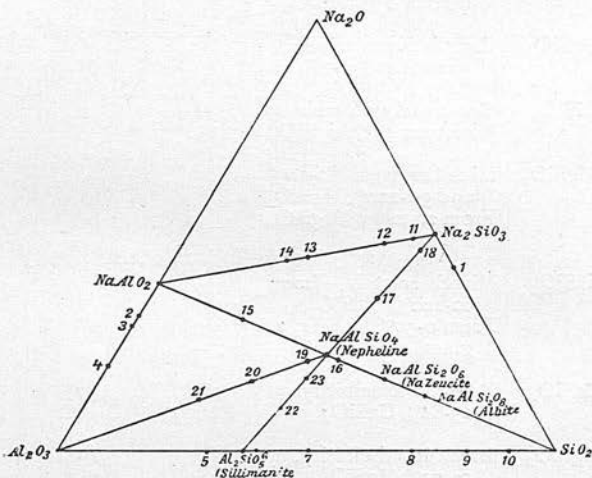


Fig. 14.

andalusite and kyanite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), quartz and tridymite ( $\text{SiO}_2$ ). Fig. 14 shows the position of those compounds in the triangle, and the various other mixtures that were investigated have numbers affixed.

Since it was found impossible to prepare pure  $\text{Na}_2\text{O}$ , even on prolonged heating of  $\text{NaOH}$ , the upper triangle in the figure was left uninvestigated.

*A.—The Two-Component-System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$ .*

A curious point with reference to the crystallization of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  is that if the well-crystallized hydrated silicate (Kahlbaum) be rendered anhydrous by heating, and this then be heated to fusion, it must be repeatedly cooled and remelted

before crystallization begins; whereas if  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and precipitated  $\text{SiO}_2$  be used in the correct proportions, crystallization takes place after first fusion. This may probably be explained on the supposition that in the case of the hydrate there is a slight retention of water even after fusion. Crystallization takes place at  $1,018^\circ$ . Undercooling does not exceed  $4^\circ$ , and the crystallization goes on for 90 seconds in some cases.

It is well known that  $\text{SiO}_2$  cannot be crystallized without the aid of mineralisers. Even in the case of the mixture 40.7 per cent.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 59.3 per cent.  $\text{SiO}_2$  (Melt No. 1), with cooling from  $1,150^\circ$  to  $800^\circ$  lasting two hours, only a few spherulites were found in the glassy product. At  $1,000^\circ$  the viscosity of the melt was so great that it might to all intents be called solid. As far as crystallization had proceeded, it seemed that mixed crystals of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{SiO}_2$  had been formed, retaining the character of the  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  crystals.

*B.—The Two-Component-System  $\text{NaAlO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .*

According to Schaffgotsch and Mallard it would seem that there is no difficulty in preparing  $\text{NaAlO}_2$ , whether with equal molecular proportions of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , or with excess of the carbonate. This is, however, not the case. It is true that the  $\text{CO}_2$  is driven away at  $1,100^\circ$  to  $1,200^\circ$ , but melting does not take place under  $1,800^\circ$ . The product on cooling is found to be completely crystalline, and of a bright red colour, characteristic of all the crystallized products of this series, and may be due to minute traces of iron, abstracted from the carbon crucible at the high temperature to which it was subjected. With increased proportion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  the melting point is raised, and the mixture No. 4 (18.9 per cent.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 81.1 per cent.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) was at  $1,950^\circ$  only very partially fused. At those exceedingly high temperatures the  $\text{Na}_2\text{O}$  volatilized considerably, so that the estimation of the temperature by the pyrometer method proved difficult. The products in all cases fell to powder when acted on by hot water, the  $\text{Na}_2\text{O}$  being dissolved out. A careful microscopical examination was made of the crystals which were left, as well as of thin sections prepared from the original products. It was found that the whole crystal structure consisted of hexagonal plates of the corundum type, developed on (0001), and showing rhombohedra of the first and second kind. A third rhombohedron was very seldom observed. The plates were very slightly biaxial. The crystals were undissolved by acids, though hydrofluoric acid produced hexagonal pits on the bases (0001). Analysis of the crystals could not be obtained, since fused  $\text{KHSO}_4$  did not act as solvent. The specific gravity of the homogeneous crystals

The specific gravity was 2.59, while that of natural nepheline is 2.60. An effect was seen on the cooling curve at  $1,260^{\circ}$ , while the melting point of natural nepheline has been given at  $1,150^{\circ}$ .

The mixture of the composition  $\text{NaAl}_8\text{Si}_9\text{O}_{34}$  (No. 16), which is considered by several to represent more closely the composition of nepheline, gave a well crystallized product of the same type as the last, but the increased proportion of  $\text{SiO}_2$  made crystallization more difficult. In the case of the albite mixture, lines of minute crystallites could be traced running through the glass. The viscosity of the fused silicates—tested in every case at  $1,300^{\circ}$ —increases markedly with increase of  $\text{SiO}_2$ .

In the case of the mixture 50 per cent.  $\text{NaAlO}_2$ , 50 per cent. nepheline (No. 15), complete fusion took place only at  $1,800^{\circ}$ . On slow cooling a homogeneous crystal structure was obtained resembling the nepheline type. Mixed crystals are then evidently formed between nepheline and  $\text{NaAlO}_2$ , at any rate as far as 50 per cent.  $\text{NaAlO}_2$ .

#### *F.—The Section Nepheline. $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .*

Here the fused silicates crystallize with extreme difficulty. In fact, only in the mixture with 10 per cent. nepheline (No. 18) could even partial crystallization be obtained, and that only with inoculation with small crystals of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . The velocity of crystallization of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  is much reduced by addition of nepheline.

#### *G.—The Region $\text{NaAlO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$*

The following rule has been formulated by Morozewicz:—In a  $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  fusion, when the molecular proportion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\text{Na}_2\text{O}$  is greater than 1 : 1, and that of  $\text{SiO}_2$  to  $\text{Na}_2\text{O}$  not greater than 6 : 1, the excess of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  separates as corundum, while if  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  is greater than 6 : 1, the excess of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  separates partly as corundum, and partly as sillimanite. According to this rule, in the region under consideration, corundum should always crystallize first, accompanied by sillimanite only within the triangle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .Albite. $\text{SiO}_2$ . It was, however, found in the case of the mixtures No. 20 (71.4 per cent. nepheline, 28.6 per cent.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), No. 21 (50 per cent. nepheline, 50 per cent.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), No. 22 (46.5 per cent. nepheline, 53.5 per cent.  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) and No. 23 (68.2 per cent. nepheline, 31.8 per cent.  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) that sillimanite as well as nepheline crystallize out of the melted silicate. Consequently sillimanite and nepheline do not form an unbroken series of

from the mixture of the composition  $\text{NaAlO}_2$  was found to be 3.23; those from melt No. 4, 3.82; while the specific gravity of corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is 4.00. It is thus clear that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  forms mixed crystals with  $\text{Na}_2\text{O}$ , retaining all the while the crystalline character of corundum.

When excess of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  over that required by the formula  $\text{NaAlO}_2$  is taken, this excess melts at  $1,100^\circ$ , and the crucible breaks at  $1,200$  to  $1,300^\circ$  (*c.f.*, the action of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  *supra*). The rest melts at  $1,800^\circ$ , and the crystalline mass obtained on cooling shows the properties of the corundum type of crystal already described.

#### *C.—The Two-Component-System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ .*

In this series it was found possible to fuse completely only the mixtures with 10 per cent. (No. 10) and 20 per cent. (No. 9)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The others were only partially fused at  $1,950^\circ$ . The only type of crystal here obtained was sillimanite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), in long needle-shaped prisms (110). This occurred in mixtures both with more  $\text{Al}_2\text{O}_3$  than  $\text{SiO}_2$ , and with more  $\text{SiO}_2$  than  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Although in the mixtures rich in  $\text{SiO}_2$  these fine needles were embedded in glass, it seems probable that sillimanite is able to build mixed crystals with a certain proportion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as also of  $\text{SiO}_2$ . There is no trace of tridymite here, though it has been described in certain artificial melts rich in  $\text{SiO}_2$ .

#### *D.—The Section $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaAlO}_2$ .*

Mixture No. 11 (10 per cent.  $\text{NaAlO}_2$ ) crystallized at  $960^\circ$ , in crystals of the  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  type. No. 12 (20 per cent.  $\text{NaAlO}_2$ ) gave only a clear glass. The others (50 per cent. and 60 per cent.  $\text{NaAlO}_2$ ) could not be fused at  $1,950^\circ$ . As very little sublimation took place at this temperature, it seems that a series of products exist in this part of the field whose compositions remain unchanged at  $1,950^\circ$ .

#### *E.—The Section $\text{NaAlO}_2\text{--SiO}_2$ .*

On this section lie nepheline, Na-leucite, and albite. While it was found impossible to obtain crystalline products from fusions of the compositions corresponding to Na-leucite and albite, nepheline ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) was obtained fairly easily when  $\text{NaAlO}_2$  from Kahlbaum was used with  $\text{SiO}_2$  in correct proportions. When cooling from  $1,600^\circ$  to  $800^\circ$  extended over two hours, a well crystallized mass was obtained which, though hard, could, like natural nepheline, be easily rubbed down to powder. The polarisation colours were grey to white of the first order, and the structure grains and bundles of thin prisms.



crystallization velocity, and (2nd) on the crystallizing capacity, *i.e.*, the number of crystallization centres formed in a definite area per second. It was here investigated which of those factors it was that a mineraliser affected.

Plates of albite and nepheline glass .05 to .10 mm. thick were prepared, and these were heated in a platinum crucible in molten sodium tungstate at  $950^{\circ}$  for eight hours. On examination it was found that the surface of both the albite and nepheline glass was now covered with very numerous small prisms (about 4,000 per sq. mm.) from .005 to .02 mm. long, while in the interior no sign of crystallization was seen.

At the contact surface between the glass and the tungstate the crystallizing capacity is thus extraordinarily increased. The following experiment showed that the crystallization velocity was not greatly affected. When albite glass containing crystallization centres is heated alone there is an average linear crystallization velocity of .008 mm. per hour at  $950^{\circ}$ . When heated to  $950^{\circ}$  with the tungstate a velocity of .01 mm. per hour was measured. It is then the crystallizing capacity that is affected by the tungstate.

It must be noted that crystallization may sometimes take place in the mineraliser itself. The organic substance papaverine may be easily undercooled to a glass. If a drop of benzol, alcohol or ether be brought into contact with the glass, the papaverine is to some extent dissolved, and crystallization now takes place, not in the papaverine, or at the surface between it and the solvent, but in the solvent itself. It is not impossible that the action of mineralisers may be partly due to the same cause.

mixed crystals. In the three-component system, nepheline,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sillimanite, a curve of univariant equilibrium must exist, on which nepheline and sillimanite are in equilibrium with each other.

*General Summary for the System  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .*

The dotted area  $H K M N R$  (Fig. 15) represents the composition of the mixtures which give on cooling only a glass. It is evident that this area would extend over the line  $E F$  which separates the acid from the basic silicates. In the shaded areas  $A B C D$  and  $F G H$  complete fusion takes place only above  $1,950^\circ$ . The mixtures, whose compositions

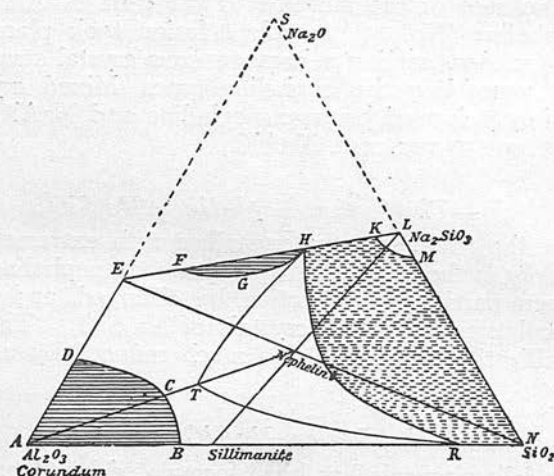


FIG. 15.

fall within the area  $D C B R H G F E$  crystallize completely, and in this whole region only three crystal types—corundum, sillimanite, nepheline—appear. Also in the region  $F G H$  there is seemingly a difficult fusible crystal type. The following mixed crystals—within certain limits—have been found:—(1) Sillimanite with corundum; (2) sillimanite with  $\text{SiO}_2$ ; (3) corundum with  $\text{Na}_2\text{O}$ ; (4) nepheline with corundum; (5) nepheline with  $\text{SiO}_2$  and with  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . In the area  $K L M$  mixed crystals of the  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  type are formed.

Crystallization takes place under  $1,600^\circ$  only in the areas  $T H R$  and  $K L M$ .

*The Action of Mineralisers.*

The transformation from the amorphous into the crystalline state depends, as Tammann has shown, (1st) on the

PLATE II.

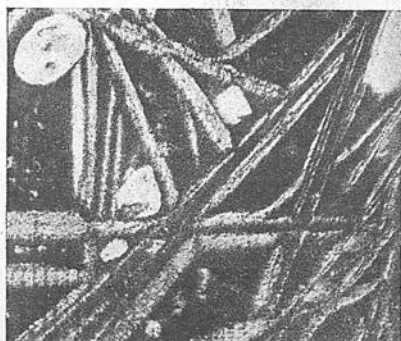


FIG. 1.

$\text{NaAlO}_2$

Showing crystals of corundum type in fine-grained groundmass of same type of crystal. Magnified 40 times.



FIG. 2.

$50\% \text{ NaAlO}_2 + 50\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ . Crystals of corundum type. Magnified 40 times.

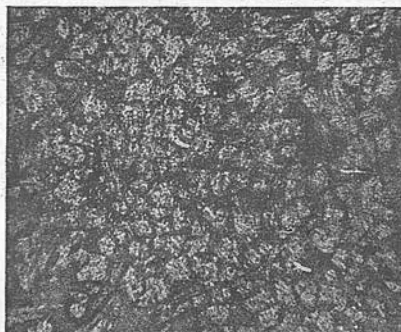


FIG. 3.

$70\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ SiO}_2$ . Crystals of sillimanite type. Magnified 46 times.

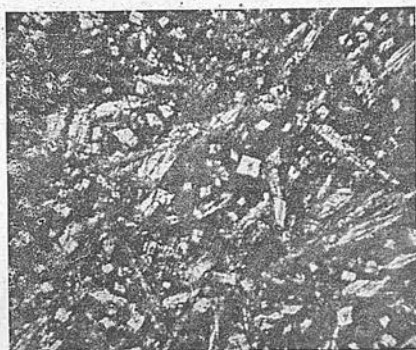


FIG. 4.

$50\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{ SiO}_2$ . Crystals of sillimanite type. Magnified 46 times.



FIG. 5.

Nepheline ( $\text{NaAlSiO}_4$ ). Between crossed nicols. Magnified 90 times.



FIG. 6.

$46.5\% \text{ nepheline} + 53.5\% \text{ Al}_2\text{SiO}_5$ . Between crossed nicols. Prisms of sillimanite type with groundmass of nepheline type. Magnified 60 times.

## PLATE I.

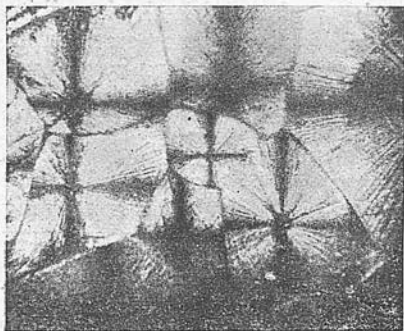


FIG. 1.  
80%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 20%  $\text{CaSiO}_3$ . Between  
crossed nicols. An example of mixed  
crystals showing spherulitic structure.  
Magnified 60 times.



FIG. 2.  
35%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 65%  $\text{CaSiO}_3$ . Homogeneous  
mixed crystals. Magnified 90 times.



FIG. 3.  
22.5%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 77.5%  $\text{CaSiO}_3$ . Primary  
crystallization and eutectic. Magnified 80  
times.



FIG. 4.  
20%  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  + 80%  $\text{SrSiO}_3$ . Primary crys-  
tallization and eutectic. Magnified 40 times.